## ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 9 MARS 1936.

PRÉSIDENCE DE M. JEAN PERRIN.

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice sur Ivan Petrovitch Pavlow, par M. Louis Lapicque.

Ivan Petrovitch Pavlow, qui vient, à 86 ans, de succomber à une brève maladie accidentelle, jouissait de la plus éminente situation morale parmi les Physiologistes du monde entier. Dans les Congrès internationaux, que ce doyen de notre science fréquentait assidûment, sa personne était l'objet de l'affectueux respect des aînés et de la sympathique curiosité des jeunes; les travaux qu'il a poursuivis jusqu'à ses derniers jours avec une inlassable passion continuaient à susciter un vif intérêt; ses travaux antérieurs sont classiques, quelques-uns depuis près d'un demi-siècle. Son premier travail, qui date de 1874, concerne l'innervation du pancréas. Dès son début Pavlow entrait ainsi dans le sujet dont le développement devait occuper toute sa vie, car même les recherches qui ont le plus élargi sa gloire et qui lui ont conquis une notoriété de premier plan dans la psychologie physiologique sont une suite logique de l'étude des glandes digestives.

L'angle sous lequel, dès l'abord, il envisageait cette question est celui de la commande nerveuse, la détermination anatomique de nerfs sécréteurs, mais surtout, le mécanisme central qui, par l'intermédiaire de ces nerfs, déclenche la sécrétion au moment convenable pour la suite coordonnée des fonctions digestives, et bien plus, adapte à la nature de l'aliment la qualité de cette sécrétion, suc gastrique par exemple. Dès 1889, Pavlow démontrait qu'il s'agit d'un réflexe, dont l'origine n'est pas le contact de l'aliment et de l'estomac, comme il était naturel de le penser; car si l'on ouvre au cou l'œsophage de façon à faire écouler au dehors, avant qu'ils

n'arrivent à l'estomac, les aliments que le chien a mâchés et déglutis, ce repas fictif a les mêmes résultats pour la production du suc gastrique que le repas réel; d'autre part la mastication d'une matière dépourvue de saveur est sans aucun effet. Ce sont donc les sensations gustatives qui sont déterminantes.

Mais l'odeur, ou même seulement la vue d'aliments connus de l'animal comme savoureux suffisent à provoquer la sécrétion la plus propre à digérer ces aliments. Pavlow a donné à ce dernier phénomène le nom de sécrétion psychique.

Pour étudier avec continuité ces phénomènes, Pavlow imagina de diviser d'une façon permanente l'estomac de l'animal en deux parties, l'une, la plus grande, refermée de façon à rétablir la continuité du tube digestif et à accomplir effectivement le rôle nutritif de l'organe, l'autre, la plus petite, entièrement séparée de la précédente comme cavité, mais ayant conservé son innervation et ses vaisseaux, et abouchée sur la peau du ventre par une fistule permanente. On peut ainsi, à tout moment, suivre qualitativement et quantitativement, sans mélange avec les aliments, la sécrétion gastrique de ce petit estomac soumis aux mêmes actions nerveuses que l'estomac normal.

Cette opération était une remarquable réussite chirurgicale, il y a plus de 40 ans, et Pavlow se fait gloire d'avoir le premier introduit dans les laboratoires de Physiologie les salles d'opération telles que les comporte la chirurgie humaine.

Les résultats du petit estomac appliqué à l'étude de la sècrétion psychique furent tels que Pavlow reporta tout son intérêt sur le mécanisme cérébral ainsi mis en cause. La sécrétion fut prise simplement comme signe; pour raison de commodité, il revint alors à la sécrétion salivaire, qui présente la même obéissance nuancée aux représentations gustatives. Chez le chien, l'introduction d'eau acidulée dans la gueule fait sécréter une salive fluide; la viande provoque l'apparition d'une salive visqueuse. Il s'agit évidemment d'un réflexe, que Pavlow appelle le réflexe absolu. Mais, si l'on répète un certain nombre de fois sur un même animal l'administration, soit d'acide, soit de viande, en accompagnant chaque fois cette intervention d'un bruit particulier, disons une sonnerie électrique pour l'acide, un coup de sifflet pour la viande, au bout de quelques temps le bruit seul provoquera la sécrétion correspondante; la sonnerie fera apparaître la salive fluide du dégoût, le sifflet, la salive visqueuse de l'appétence. C'est ce que Pavlow appela le réflexe conditionné, notion qui reçut rapidement la faveur des physiologistes et des psychologues. Évidemment cela revient,

théoriquement, à l'association des idées, chère à une philosophie antérieure à Pavlow et, pratiquement, à une technique traditionnelle du dressage. Pavlow insiste sur ce point que sa méthode ne fait appel à aucune assimilation avec les processus subjectifs de la psychologie humaine, et cette méthode a en tout cas l'avantage de se prêter à des mesures précises, indépendantes de la bonne volonté du sujet.

Par une opération très simple, le canal excréteur de la glande salivaire d'un côté est amené à déverser en permanence la sécrétion, non plus dans la bouche, mais à l'extérieur, sur la joue. Au moment de l'expérience, on mastique sur cet orifice artificiel un petit entonnoir par lequel on peut recueillir la salive, en compter les gouttes ou mesurer son volume. On obtient ainsi des données quantitatives d'une surprenante régularité.

Par exemple, après avoir établi le réflexe conditionné pour un certain signal associé à la présentation de la viande, on répète un certain nombre de fois l'essai, sans plus faire intervenir le réflexe absolu, sans soutenir l'association; le nombre de gouttes décroît progressivement, et l'on peut suivre ainsi l'affaiblissement du processus nerveux inconnu qu'il s'agit d'étudier.

Celui-ci est cérébral; il a son siège dans l'écorce grise des hémisphères, car si l'on détruit celle-ci, le réflexe conditionné disparaît, et ne peut pas être rétabli. On est donc à même d'étudier les conditions de fonctionnement des sphères nerveuses supérieures. Le champ d'investigation ainsi ouvert est immense, et Pavlow, après l'avoir exploré activement, avec de nombreux collaborateurs, pendant plus de 30 ans, est loin de l'avoir épuisé.

Pavlow avait eu comme maîtres, en dehors de ses professeurs Russes, Heidenhain et Ludwig, auprès de qui il avait travaillé plusieurs années. Mais il proclamait aussi qu'il devait beaucoup à la lecture des « sublimes et immortelles leçons de Claude Bernard, ce modèle classique et inimitable ».

Il reçut le prix Nobel en 1904. En France, il était Correspondant de notre Académie, Membre associé de l'Académie de Médecine et Membre d'honneur de la Société de Biologie.

Sa carrière fut matériellement difficile: à ses débuts, il mena longtemps la vie rude de l'étudiant pauvre et ne reçut qu'à 42 ans une situation passable. La révolution russe lui valut d'abord de nouvelles misères. Mais, à la fin de sa vie, le gouvernement soviétique avait mis à sa disposition des ressources inouïes, du personnel par centaines et de l'argent par millions.

LITHOLOGIE. — Les roches volcaniques de l'île Pitcairn (Océan Pacifique austral). Note de M. Alfred Lacroix.

La petite île Pitcairn, située dans le Pacifique austral, par 25°3'20" (à 25°4'38") de latitude Sud et 130°6'30" (à 130°4'6") de longitude Ouest, à 288 milles au Sud-Est de Mangareva, l'une des îles Gambier, est entièrement volcanique. Elle a été rarement visitée. Au cours d'une brève escale, M. Métraux, de la mission franco-belge de l'île de Pâques, y a recueilli quelques roches qui me permettent de compléter mes observations antérieures (¹), les seules qui aient été faites sur cette île.

Il semble que les laves prédominantes soient des andésites dont voici les caractéristiques:

Un premier type est gris, aphyrique et holocristallin. L'analyse 3 montre qu'il s'agit d'une andésite augitique, à tendance basaltique. Les microlites feldspathiques (50 à 38 pour 100 d'anorthite) de plusieurs dimensions différentes sont disposés fluidalement, accompagnés de grains d'augite et de titanomagnétite. A signaler quelques rares phénocristaux microscopiques d'olivine transformée en iddingtite; quelques paillettes de biotite de couleur claire se voient dans de grosses bulles gazeuses assez peu nombreuses et imprègnent la roche.

Un second type (analyse 2) est gris ardoise, compact, dépourvu de bulles gazeuses; sa cassure est conchoïdale. C'est encore une andésite holocristalline, mais ses plagioclases microlitiques sont moins calciques (40 à 35 pour 100 d'anorthite), parfois cerclés d'oligoclase ou même d'orthose. Les barylites sont les mêmes que dans la roche précédente, mais la biotite, accompagnée d'un peu de hornblende, est beaucoup plus abondante, formant de grandes plages qui englobent psecilitiquement tous les autres éléments. Il n'est pas douteux que ce minéral soit d'origine pneumatolytique et non pas magmatique.

Le troisième type (analyse 4) est noirâtre, à cassure inégale; par ses harylites, il rappelle les roches précédentes, mais ils existent en moindre proportion; les microlites de plagioclase sont là aussi de dimensions variées, leur teneur en anorthite oscille entre 60 et 30 pour 100, pour les plus gros; les plus petits renferment 30 pour 100 d'anorthite.

Le fond microlitique renferme en grande abondance des ponctuations

<sup>(1)</sup> La constitution lithologique des îles volcaniques de la Polynésie australe Mém .Ac. Sciences, 59, 1927, (p. 45).

de magnétite, mais avec une particularité spéciale; çà et là, il existe un un réseau de très fines veinules microscopiques discontinues obscurcissant complètement la pâte et rendant plus apparents les microlites feldspathiques. Il est assez difficile de trouver une explication satisfaisante à cette particularité structurale; peut-être résulte-t-elle d'une injection dans des fissures de retrait de la lave, d'un résidu vitreux, brusquement refroidi.

Sur la côte Sud-Est de l'île, dans une région appelée The Rope, se trouvent des couches stratissées d'un tuf trachytique de couleur grise (analyse 4); il est peu cohérent et formé par une fine poussière ponceuse englobant des fragments et des blocs de ponce et d'obsidienne (analyse 5). Ces ponces sont blanches, très étirées et ne renferment qu'une faible quantité de microlites d'orthose au milieu d'un verre incolore. Elles sont accompagnées de menus fragments d'obsidienne blanche, très riche en bulles gazeuses.

On y voit aussi des morceaux, souvent assez gros, d'une obsidienne noire (analyse 6) qui, en lames minces, se présente sous la forme d'un verre d'un brun très foncé, dont les irrégularités de coloration décèlent des variations de composition chimique. Ce verre renferme quelques phénocristaux et microlites d'orthose et plus rarement des phénocristaux de fayalite: je n'ai observé qu'un seul petit échantillon d'un tuf noir, formé de débris de ponces et d'obsidienne offrant au microscope les mêmes particularités que l'obsidienne noire. Ces débris, ainsi que des fragments d'andésite, proviennent d'éruptions antérieures à celles de la ponce blanche.

En d'autres points, ce tuf altéré par des actions atmosphériques est devenu cohérent; se taillant facilement au marteau, il a pris une teinte jaune, sur laquelle apparaissent, en relief, de petits fragments de ponces blanches ou noirâtres et des débris d'obsidienne. Au microscope la structure est la même que dans la roche fraîche, mais tous les menus débris de ponce sont bordés par une zone d'hydratation biréfringente, qui rappelle celle des tufs palagonitiques basaltiques. C'est vraisemblablement ce tuf qui a été jadis utilisé par les indigènes pour la sculpture de statues analogues à celles de l'île de Pâques et qui ont été décrites par J. Allen Brown ('), je dis vraisemblablement, car je n'ai pas vu d'échantillons provenant de ces statues.

Le tableau ci-après comprend les analyses faites sur mes échantillons par M. Raoult. Elles correspondent à un trachyte α, alcalin, dans le cas de la ponce n° 5, hyperalcalin même pour le tuf ponceux n° 4; quant à l'obsidienne noire, elle se distingue des roches précédentes par une teneur assez

<sup>(1)</sup> Stone Implements from Pitcairn Island (J. roy. Anthrop. Institute of Great Britain and Ireland, 30, 1900, p. 83-88).

sensible en anorthite virtuelle, due à une faible augmentation du pourcentage de l'alumine et de la chaux.

1. Andésite ..... 11.5.3.4 [3.2.2.3]

2. Andési	ite renferma	nt biotite.			.5.(2)3.4				
3. Andésite voisine du basalte									
4. Tuf trachytique ponceux (1)11./5.1 (3)4									
5. Ponce trachytique(1)11./5.1.(3)4									
6. Obsidienne trachytique noire 1(11).5.2.4									
7. Ponce rhyolitique. Marutéa du Sud 1.4./2./4									
	1.	2.	3.	1,	5.	6.	7.		
Si O <sup>2</sup>	49,64	50,30	46,76	60,20	62,04	62,74	69,40		
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	. 18,50	17,69	17,57	14,32	14,86	16,53	15,29		
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	4,88	4,59	4,81	2,99	0,82	2,07	0,46		
FeO	5,18	6,36	8,91	3,74	4,40	4,23	1,73		
MnO	0,15	0,18	0,15	0,12	0,07	0,10	0,07		
MgO	2,80	2,94	3,52	0,13	0,12	0,28	0,11		
Ca O	6,88	6,86	7,14	1,78	1,60	2,02	1,86		
Na <sup>2</sup> O	4,73	5,13	3,54	5,69	5,72	5,84	5,30		
K2O	1,66	2,34	1,43	4,76	4,78	4,59	3,91		
Ti O2	2,44	2,42	3,82	0,34	0,56	0,92	0,32		
P2O5	0,19	0,45	0,41	0,07	0	0	0,06		
H2O +	1,74	0,38	1,15	5,24	5,14	0,60	1,57		
$H^2O - \dots$	. 0,93	0,32	0,68	0,70	0,33	0,12	0,36		
CO <sup>2</sup>	0,29	0,18	0	0	traces	»	0		
	100,01	100,14	99,89	100,08	100,44	100,08(1)	100,44		
SiO2 libre	. »	»	»	5,16	5,46	5,40	19,56		
Or	. 10,01	13,90	8,34	28,36	28,36	27,24	22,80		
Ab	. 39,82	36,15	29,87	. 46,63	48,21	49,25	44,50		
An	24,19	18,35	28,08	))	0,83	5,28	6,67		
Né	» ·	3,98	*	» · · ·	70	))	)) -		
Æg	. " " " " " " " " " " " " " " " " " " "	)	)	1,39	».	))	» »		
CaSiO3,	3,02	4,76	1,97	3,36	3,02	1,97	0,70		
MgSiO3		2,90	7,80	0,30	0,30	0,70	0,30		
FeSiO <sup>3</sup>	0,92	1,58	5,54	4,36	6,60	4,75	2,38		
Mg <sup>2</sup> SiO <sup>4</sup>	2,38	3,08	0,70	>>	»	»	»		
Fe <sup>2</sup> SiO <sup>4</sup>	. 0,61	2,14	0,61	»	»	<b>»</b>	>>		
Ma	7,19	6,73	6,96	3,71	1,16	3,02	0,70		
llm	4,56	4,56	7,30	0,61	1,06	1,67	0,61		
Ap	0,34	1,01	1,01	0,34	» ·	»	0,34		
An pour 100	. 37	33	48	»	S-	9	11:		
Σb	. 22,6	26,8	31,9	14,1	12,1	12,1	5,0		

<sup>(1)</sup> Cl, 0, 04.

En résumé, on voit que Pitcairn se distingue des autres îles océaniques du Pacifique austral en ce que ses laves dominantes ne sont pas des basaltes mais, des andésites  $\beta$ , accompagnées de trachytes  $\alpha$ . Cette île possède donc une certaine originalité pétrographique, vis-à-vis de l'île de Pâques. Je la range dans la même série que les îles Marquises, où se rencontrent des trachytes analogues, mais avec cette différence que ceux-ci sont accompagnés de basaltes francs et d'océanites.

Pitcairn, par contre, se distingue complètement des îles les plus voisines, les Gambier, car jusqu'ici on ne connaît dans celles-ci que des basaltes et des océanites.

En terminant, je rappellerai que M. Seurat m'a rapporté jadis de l'archipel de Tuamotu un bloc de ponce blanche fibreuse qu'il a recueilli sur le rivage de l'île Marutea du Sud, située à 368 milles au nord-nord-ouest de Pitcairn. L'analyse 7 montre que cette roche, formée uniquement par du verre étiré englobant quelques paillettes de biotite, possède une composition chimique très voisine de celle des trachytes de Pitcairn. Elle est seulement plus riche en silice et notamment en silice libre potentielle, de telle sorte qu'on doit la considérer comme de nature rhyolitique.

Comme il est nécessaire d'admettre que cette ponce n'a pu être apportée là où elle a été recueillie, que par l'océan, et comme, d'autre part, les innombrables îles de l'archipel Tuamotu sont entièrement coralliennes, on peut se demander si elle n'aurait pas pour origine un gisement non reconnu de Pitcairn qui est l'île la moins éloignée où ont été rencontrées des ponces. Il serait à souhaiter, par suite, qu'une exploration moins sommaire de Pitcairn soit entreprise, afin de résoudre cette question intéressante, en raison de l'extrême rareté des rhyolites dans le Pacifique, fait sur quoi j'ai déjà appelé l'attention dans une Note précédente.

HISTOIRE DES SCIENCES. — Un moteur à combustion interne. —
Pli cacheté déposé par Joseph Montgolfier (1).

ayant refléchis sur les causes du prodigieux effort avec lequel la poudre a canon chase le boulet dans le moment quélle s'enflamme, ainsi que de la promptitude avec laquelle le canon s'échauffe nous avons pensé que le phenomene pouvait estre du en grande partie a la difficulté que la chaleur

<sup>(1)</sup> Le 9 juin 1784, le marquis de Condorcet, alors Secrétaire perpétuel, présentait à l'Académie des Sciences un pli cacheté déposé le 29 mai précédent par Joseph Montgolfier. Ce pli est toujours dans nos Archives, mais les cachets ont été brisés. On ne sait ni à quelle époque ni par qui le pli cacheté fut ouvert. Il a paru utile de publier

produitte par cette combustion eprouvait a filtrer au travers du canon dans un temps exessivement court, et peut estre ausi au developement subit d'unne quantité de fluide electrique qu'on peut suposer entrer d'unne maniere fixe dans la composition du charbon et faire un de ses élements.

plusieurs experiances que nous fimes nous persuaderent de cette theorie que les gazs inflammables et l'air dephlogistiqué contenu dans la poudre estaint les seules matieres qui constituaient sa force lors de leurs déflagration.

nous cherchames en conséquance a nous procurer l'effet de la poudre a canon en embrazant par ce moyen de l'électricité un melange de les deux fluides que nous avions renfermé dans un fort vaiseau de fer a demy plaint deau au bas du quel estait une ouverture a laquelle estait adapté un tube pour former un jet deau et nous vimes que leau sécoula par le tube avec une promptitude et rapidité prodigieuse.

nous conclumes de cette experiance quon pourait dapres cette theorie faire elever sur des coteaux des grandes masses deau par des procedés ausi simples que economiques relativement au produit, et qu'il suffirait pour cela de construire un puit dun grand diametre dont le fond ne serait que de quelques pieds au desous du niveau de la rivierre ou de l'estang dont on voudrait elever les eaux que le puit fut vouté par desus au moins a la mesme hauteur au desus du niveau de leau que le puit aurait de diametre et la voute chargee en raison de la hauteur a laquelle on se propose délever les eaux quil y u un tuyaux dun grand diametre qui comuniquase du fond du puit au fond du reservoir superieur quon se propose de remplir et d'alimenter.

Sur cette ouverture superieure du tuyaux serait établi un clapet ou sous pape, pour que les eaux une fois entrées dans le reservoir ne pussent plus descendre dans le puit. on établirait un autre tuyaux de comunication de la rivierre au fond du puit sur le quel serait placé un autre clapet ou souspape pour empècher que l'eau de la riviere une fois introduitte dans le puit ne puise par la pression estre renvoyée.

enfin il y aurait ausi deux autres tuyaux pour changer l'air. l'un comuniquerait dans une direction verticale du somnet interieur de la voute

dans les Comptes rendus cet écrit très intéressant pour l'histoire de la Mécanique; rien n'a été changé dans le texte de Montgolfier. Rappelons que l'illustre inventeur des machines aérostatiques, décédé le 26 juin 1810, avait été élu à l'Institut national le 16 février 1807.

jusque au somet exterieur cest a dire quil traverserait lepaiseur de la voute et de sa charge. un bouchon forment une souspape fermerait ce tuyaux a son orifice interieur et defendrait la sortie de l'air interieur dans le moment de la pression le second communiquerait de dehors dans le puit, dans une direction horisontale, a un demi pied au desus du niveau de l'eau, un clapet léger en fermerait lentrée interieure de maniere que lors de la pression l'air ne puise sortir du puit.

Les choses en cet estat on disposerait dans le puit a des distances convenables des petits fagots le moins cerrés possible du bois le plus menu le plus sec et de la plus prompte combustion, ensuitte on les enflamerait tous dans le mesme instant par le moyen de l'electricité ou de tout autre.

pendant le temps que les fagots bruleront leau du puit s'élevera promptement dans le réservoir superieur et sera remplacée sitost apres la combustion par l'eau de la riviere alors le directeur de la machine abaisera le bouchon placé au sommet interieur de la voute et sur le champ l'air interieur séchapera par le tuyau superieur et sera remplacé par l'air exterieur qui afluera par le grand tuyau horisontal le quel servira en mesme temps de pasage au directeur de la machine pour entrer dans le puit avec une provision de nouveaux fagots quil placera comme a la premiere fois pour répeter la mesme opération.

daprès les essais que nous avons fait nous sommes fondés a espérer de pouvoir elever par ce moyen 1200 mille pieds cube deau par jour a la hauteur denviron 50 pieds par une consommation denviron 100 quintaux de bois. nous sommes occupés dans le moment a diminuer encor cette consommation, mais comme les divers essais que nous avons fait jusques a ce jour nous on estés dispan (dieux) et que la situation de notre fortune ne nous permet pas de les suivre avec la celérité que nous désirerions et que dautre part nous n'avons pu faire ces essais sans estre apercus de plusieurs personnes que nous avons mesme lieu de soubsoner que nous avons este épiés, nous prions la companie de vouloir bien recevoir sous le cachet le présent ainsi que les details des diverses expériances que nous avons faittes ou ferons par la suitte sur cet objet important afin de nous conserver par ce moyen la priorité de lidée de lentreprise si elle a lieue un jour.

# THÉORIE DE LA RELATIVITÉ. — Sur les formules de Lorentz. Note de M. ÉDOUARD LE Roy.

M. Esclangon vient de publier une Note (¹) montrant qu'il est possible d'établir les formules de Lorentz sans faire intervenir aucune hypothèse sur la vitesse de la lumière. Je voudrais rappeler que j'ai indiqué antérieurement une démonstration du même fait (²). D'ailleurs je dois ajouter que ce résultat m'avait été suggéré en principe par une conversation avec M. Ramón Salas Edwards, professeur à Santiago du Chili, et que je l'avais donné dans mon enseignement au Collège de France, il y a plus de deux ans. La démonstration est tout à fait élémentaire.

Soient deux axes OX et O'X' dont le second glisse avec la vitesse V sur le premier, et un événement noté (x, t), (x', t') dans ces deux systèmes. On doit avoir

$$x = f(x', t'), \quad t = \varphi(x', t').$$

On ne fera que les hypothèses suivantes : 1° homogénéité de l'espacetemps, c'est-à-dire indifférence de l'événement pris comme origine; 2° réciprocité des deux systèmes de référence, sauf le seul changement de V en -V. De la première hypothèse, on déduit immédiatement que les fonctions f et  $\varphi$  sont linéaires et homogènes en x' et t':

$$x = mx' + nt', \qquad t = px' + qt'.$$

L'hypothèse de réciprocité entraı̂ne que l'on ait x=Vt pour x'=0 et x'=-Vt pour x=0. D'où : n=Vq, m=q, et par suite

$$x=q(x'+Vt'), t=px'+qt'.$$

Cela étant, on voit qu'un mouvement uniforme de vitesse u' sur O'X' reste uniforme sur OX avec la vitesse u telle que :

$$puu'+q(u-u')=Vq.$$

Cherchons alors s'il peut exister une vitesse invariante (u = u'). Il faut et il suffit pour cela qu'on puisse déterminer u de façon que :

$$pu^2 = Vq$$

Donc deux cas sont possibles, et deux seulement.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 202, 1936, p. 708.

<sup>(2)</sup> Jubilé de M. Marcel Brillouin, 1 vol., 1935.

Si p = 0, il n'y a pas de vitesse invariante. Alors la réciprocité montre que  $q^2 = 1$ . D'ailleurs, puisque OX et O'X' ont même sens, on a q = 1 et l'on trouve les formules du groupe de Galilée.

Si  $p \neq 0$ , il y a une vitesse invariante, dont la valeur c est donnée par  $pc^2 = Vq$ . En tirant p de là, il vient

$$x = q(x' + Vt'), \qquad t = q\left(t' + \frac{Vx'}{e^2}\right).$$

L'hypothèse de réciprocité, jointe à la même remarque que ci-dessus sur les sens de OX et O'X', entraîne

$$q = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V_3}{C_2}}}.$$

D'où les formules du groupe de Lorentz.

En considérant un troisième axe O''X'' qui glisse sur OX avec la vitesse V' et en écrivant que les vitesses de O'' par rapport à O' et de O' par rapport à O'' sont égales en valeur absolue et de signes contraires, on trouve que c ne dépend pas de V.

Reste, au point de vue physique, à choisir entre les deux cas et à découvrir, dans le second, la signification de c. Des raisons bien connues imposent le second cas de préférence au premier. D'autre part, la seule valeur possible pour la vitesse invariante c, d'après la Physique, semble être celle qui correspond à la vitesse de la lumière. D'ailleurs, certaines considérations directes, de nature philosophique, que l'on trouvera dans le Mémoire cité et qui ne font intervenir en rien l'expérience de Michelson, suggèrent qu'en effet la vitesse de la lumière doit être invariante et que c'est aussi une vitesse limite. Cependant ces considérations n'excluent pas absolument la possibilité que la vitesse invariante soit peut-être définie théoriquement par rapport à la propagation de la lumière dans le vide, sans être exactement la vitesse de cette propagation : de sorte qu'on pourrait éventuellement accueillir certaines constatations expérimentales touchant des variations que subirait la vitesse de la lumière, sans avoir besoin pour cela de changer les formules de Lorentz.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — Sur les ondes de choc et les ondes continues de certains gaz. Note de M. Émile Jouquet.

1. Les gaz que nous considérerons ici sont ceux dont l'équation d'état est

$$p \Sigma = \frac{RT}{m} \quad \text{avec} \quad \Sigma \simeq \sigma - \omega;$$

p, pression;  $\sigma$ , volume spécifique;  $\omega$ , covolume; m, masse moléculaire; T, température; R, constante universelle des gaz parfaits. C'est la forme à laquelle se réduit l'équation de Van der Waals quand on néglige le second terme, approximation légitime aux hautes températures et souvent adoptée dans l'étude des explosions. Le potentiel interne est alors

$$\mathcal{F} = -\frac{\mathbf{R}\mathbf{T}}{m}\mathcal{L}(\sigma - \omega) + f(\mathbf{T})$$

et l'énergie interne U, les chaleurs spécifiques G et c, leur rapport  $\gamma$  sont des fonctions de la température seule

(2) 
$$U = f - Tf' = \int c \, dT$$
,  $c = -Tf''$ ,  $C = -Tf'' + \frac{R}{m}$ ,  $\gamma = 1 + \frac{R}{mc}$ 

II. Ondes de choc. — Dans un mouvement par tranches planes, les équations d'une onde de choc propageant un état 2 dans un état 1 sont, en désignant par u la vitesse des tranches et par D la célérité de l'onde,

(3) 
$$\int_{\mathbf{T}_{1}}^{\mathbf{T}_{2}} e'd\mathbf{T} = \frac{p_{1} + p_{2}}{2} (\mathbf{\Sigma}_{1} - \mathbf{\Sigma}_{2}),$$

$$\mathbf{D}_{4}^{2} = (\mathbf{\Sigma}_{1} + \omega)^{2} \frac{p_{2} - p_{4}}{\mathbf{\Sigma}_{1} - \mathbf{\Sigma}_{2}},$$

$$(u_{2} - u_{4})^{2} = (p_{2} - p_{4}) (\mathbf{\Sigma}_{1} - \mathbf{\Sigma}_{2}).$$

Ces équations prennent la forme (5) ci-après si l'on pose

(4) 
$$\overline{\mathbf{w}} = \frac{p_2}{p_1}, \quad \xi = \frac{\Sigma_2}{\Sigma_1}, \quad \theta = \frac{T_2}{T_4} \quad (\theta = \overline{\mathbf{w}}\xi);$$

$$\left( \begin{array}{ccc} (5_a) & \overline{\mathbf{w}}^2 - \left[ (\theta - \mathbf{I}) + \frac{2m}{RT_4} \int_{T_4}^{T_4} c \, d\mathbf{T} \right] \overline{\mathbf{w}} - \theta = 0, \\ \\ (5_b) & D_1 = \frac{\sigma_4}{\Sigma_1} \sqrt{\frac{RT_4}{m}} \sqrt{\frac{\overline{\mathbf{w}} - \mathbf{I}}{\mathbf{I} - \xi}}, \\ \\ (5_c) & u_2 - u_1 = \pm \sqrt{\frac{RT_4}{m}} \sqrt{(\overline{\mathbf{w}} - \mathbf{I}) (\overline{\mathbf{I}} - \xi)}. \end{array} \right)$$

Les formules (5) se prêtent bien aux calculs numériques. On peut voir, par de tels calculs, combien diffèrent les compressions  $\varpi$  produisant la même élévation de température dans des gaz de chaleurs spécifiques différentes. On trouve, par exemple, avec les chaleurs spécifiques de Nernst, et en faisant  $T_4 = 273$  et  $p_1 =$  une pression ordinaire pour laquelle  $\sigma_4/\Sigma_1$  est à peu près l'unité:

Pour certaines discussions il est commode de transformer  $(5_a)$ . Soient  $c_i$  une valeur moyenne de c telle que  $\int_{T_i}^{T_2} c \, dT = c_i(T_2 - T_1)$  et  $\gamma_i = 1 + R/mc_i$  la valeur du rapport  $\gamma$  correspondante. Alors  $(5_a)$  peut s'écrire

(5'<sub>a</sub>) 
$$\xi = \frac{(\gamma_l + 1) + (\gamma_l - 1)\varpi}{(\gamma_l + 1)\varpi + (\gamma_l - 1)}.$$

L'onde de choc étant caractérisée par une certaine valeur de  $\varpi$ , on peut prendre pour  $\gamma_i$  une valeur approchée, variable avec le gaz considéré. Les formules  $(5'_a)$ ,  $(5_b)$ ,  $(5_c)$  permettent alors de calculer les éléments de l'onde de choc, et notamment  $\theta = T_2/T_1$ . Si  $T_2$ , ainsi trouvé, ne répond pas à la valeur admise pour  $\gamma_i$ , on retouchera celle-ci. Comme première valeur approchée de  $\gamma_i$  on peut, si T est la température ordinaire et si la compression est entre 20 et 200, prendre : pour  $CO^2$ , 1,18; pour  $N^2$ , 1,32; pour A, 1,66.

III. Ondes continues. — Envisageons, pour les gaz qui nous occupent, les ondes continues telles qu'elles sont définies aux articles 203 et 294 de ma Mécanique des explosifs. Les conditions d'adiabatisme d'une part et d'échelonnement des vitesses de l'autre (¹) s'écrivent

Encore ici, adoptons une valeur moyenne γ<sub>i</sub> pour γ. En intégrant entre i

<sup>(1)</sup> L'échelonnement des vitesses est donné par la formule E  $du = \sigma dp$  de l'article 203 de la Mécanique des explosifs, Paris, 1917.

et 2 et en posant toujours les définitions (4), on obtient

Le double signe correspond aux deux sens de la propagation.

IV. Similitude des ondes. — En dehors des ondes de choc, le mouvement du fluide est défini par

(8) 
$$\begin{cases} \sigma \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \\ (\sigma - \omega) dp + \gamma p d\sigma = 0, \\ \frac{\partial \sigma}{\partial t} + u \frac{\partial \sigma}{\partial x} = \sigma \frac{\partial u}{\partial x}. \end{cases}$$

Cherchons si nous pouvons concevoir des intumescences semblables, ces intumescences pouvant être limitées ou non par des ondes de choc. Pour cela multiplions les longueurs par α, les volumes spécifiques par β, les masses moléculaires par  $\mu$ , les températures par  $\tau$ , les pressions par  $\psi$ , les vitesses par  $\varphi$  et exprimons que les équations (1), (3), (6), (8) ne cessent pas d'être vérifiées, tous les termes d'une quelconque d'entre elles étant multipliés par le même facteur. On peut supposer, en première approximation. que le covolume est, pour tous les gaz, la même fraction du volume occupé dans les conditions normales de température et de pression : ω est alors en raison inverse de m. La seconde équation (8) montre de suite qu'on doit avoir  $\beta u = 1$  et  $\gamma$  identique pour les gaz comparés. Pour remplir cette seconde condition, il est nécessaire de ne comparer que des gaz pour lesquels mc est le même, c'est-à-dire des gaz de même atomicité et, puisque mc et y varient avec la température, des gaz dont la température reste identique aux points homologues : il faut donc que  $\tau = 1$ . Finalement, nos conditions de similitude sont

(9) 
$$\beta \mu = 1, \quad \forall \tau = 1, \quad \psi \mu \beta = \tau, \quad \varphi^2 = \beta \psi.$$

On peut supprimer la condition  $\beta\mu=1$  si, dans toute la masse fluide, la pression est assez faible pour que le covolume soit négligeable, et la condition  $\tau=1$  si l'on accepte l'approximation de remplacer partout c et  $\gamma$ , variables, par des valeurs moyennes : on retombe alors sur le cas des gaz parfaits ordinaires. Mais si l'on conserve la totalité des conditions (9), sont seules semblables les intumescences pour lesquelles  $\beta\mu=\tau=\psi=1$ ,  $\tau=1/\sqrt{\mu}$ , c'est-à-dire les intumescences produisant, dans deux gaz de

même atomicité pris à la même température et à la même pression, des variations égales de pression et de température : les vitesses y sont en raison inverse des racines carrées des masses moléculaires.

Dans ces intumescences, le rapport  $\alpha$  des longueurs, jusqu'ici arbitraire, dépend de la manière dont elles ont été produites. Imaginons qu'on ait fait naître l'intumescence en appliquant, à la tranche limite de nos deux gaz semblables, des pressions perturbatrices égales pendant que cette tranche parcourt des chemins égaux (travail donné). Alors  $\alpha=1$ . Les intumescences dans les deux gaz ont même largeur et la pression et la température s'y altèrent également pour des parcours égaux. Si au contraire on fait naître l'intumescence en appliquant à la tranche limite des pressions égales pendant des temps égaux (impulsion donnée),  $\alpha=\phi=1/\sqrt{\mu}$ . Les largeurs des intumescences sont en raison inverse des racines carrées des masses moléculaires, et la pression et la température qui y règnent s'altèrent également après des parcours qui sont dans le même rapport, plus longs par conséquent pour les gaz plus légers.

V. Ces formules et ces résultats sont utiles, comme nous le montrerons ultérieurement, pour étudier les ondes produites par un explosif solide détonant dans une atmosphère gazeuse.

CHIMIE ORGANIQUE ET BIOLOGIQUE. — Synthèse de la cyanamide par oxydation du formol et de l'ammoniaque. Note de MM. Richard Fosse et Paul De Graeve.

En cherchant le mécanisme de la formation artificielle de l'urée, par oxydation des substances organiques, l'un de nous a constaté que l'oxydation forme, avec dégagement de chaleur, à côté de corps d'activité chimique faible ou nulle (gaz carbonique, eau, acide cyanique, urée), deux des plus puissants agents de synthèse connus des principes naturels, l'aldéhyde formique et l'acide cyanhydrique ('), premiers termes supposés de l'assimilation chlorophyllienne du carbone et de l'azote.

1. Dans cette Note, nous démontrons que le formol, produit constant de l'oxydation d'une foule de substances organiques, oxydé, lui-même, en présence d'ammoniaque, réalise la synthèse de la cyanamide, d'après une

<sup>(1)</sup> R. Fosse, Comptes rendus, 202, 1936, p. 445.

réaction chimique absolument nouvelle

$$CH^{2}O + 2NH^{3} + O^{2} = CNNH^{2} + 3H^{2}O.$$

On sait que la cyanamide a permis de reproduire artificiellement de très importants principes naturels: la créatine

$$\begin{array}{c} \text{NH}^2\\ \text{CH}^3.\text{NH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H} & \xrightarrow{\text{CNNH}^3} & \text{NH} = \overset{\dagger}{\text{C}}.\text{N.CH}^2.\text{CO}^2\text{H}\\ & & \text{CH}^3. \end{array}$$

jouant un rôle considérable dans le travail musculaire; la créatinine de l'urine; des bases guanidiques et ensin l'arginine, produit constant de l'hydrolyse des protides et des protamines

La synthèse de la cyanamide par oxydation du formol et de l'ammoniaque vient donc, après celles de cet aldéhyde et de l'acide cyanhydrique par oxydation des substances organiques, affirmer la puissance synthétique de l'oxydation, phénomène chimique de la respiration.

2. Synthèse de la cyanamide par oxydation du formol et de l'ammoniaque. — Du polyoxyméthylène (0<sup>5</sup>,5), dissout dans l'ammoniaque à 22° (10<sup>cm³</sup>), reçoit, en deux fois, en agitant, du permanganate calcique cristallisé (2<sup>5</sup>). La réaction très vive, qui se déclare, élève la température jusqu'à 65°. Ajouter de l'eau (10<sup>cm³</sup>), centrifuger et filtrer. L'addition de nitrate d'argent solide (0<sup>5</sup>,5), provoque la formation dans la liqueur d'un volumineux précipité jaune, insoluble dans NH³, soluble dans NO³H, précipitable de sa solution nitrique par NH³, producteur d'urée par l'action des acides minéraux. La quantité de cyanamide ainsi formée est voisine d'environ 2 pour 100 du formol oxydé.

Obtention de la cyanamide argentique pure à l'analyse. — Le précipité argentique, lavé, dissout dans l'acide nitrique dilué glacé, reprécipité par l'ammoniaque, ne représente pas un corps pur, même après plusieurs opérations semblables : l'analyse donne, en effet, un déficit en argent de 1,5 pour 100, et la matière se colore superficiellement en gris à l'étuve à 100°.

Nous obtenons  $CN^2\Lambda g^2$ , parfaitement pure, en opérant de la manière suivante :

Triturer le précipité brut, préalablement lavé, encore humide, avec de l'éther en ajoutant la quantité minimum nécessaire d'HCl fumant, goutte à goutte, pour transformer le sel jaune en sel blanc d'AgCl. Après décantation de l'éther et épuisement du résidu par une nouvelle dose de ce solvant, réunir les liqueurs sur du chlorure de calcium, à qui elles cèdent leur eau et du formol, reconnu par sa réaction colorée avec le réactif chlorhydrate de phénylhydrazine-ferricyanure HCl.

L'agitation de la solution éthérée avec du nitrate d'argent ammoniacal, donne la cyanamide d'argent, qu'on soumet à un nouveau traitement semblable. Le dépôt hydraté de CaCl² ne donne plus la réaction colorée. Enfin, le sel d'argent, traité par NO³ HSN glacé, est précipité par NO³ Ag ammoniacal, lavé à l'eau, à l'alcool et séché à 100°.

Analyses. — La matière (13<sup>ms</sup>, 249) placée dans un micro-creuset, humectée de deux gouttes de NO<sup>3</sup> H N et de deux gouttes d'HCl N, est séchée à 100°, puis calcinée au micro-four électrique jusqu'à commencement de fusion.

Poids de AgCl: 14<sup>mg</sup>, 806; trouvé: Ag pour 100, 84,10; calculé pour CN<sup>2</sup>Ag<sup>2</sup>: Ag pour 100, 84,38.

Dosages simulianés de l'argent et de l'urée formés par hydrolyse, sur le même échantillon. Dosage de l'argent. — Chauffer, 3 heures à 60°, le sél d'argent (24<sup>ms</sup>, 877) avec NO<sup>3</sup>HN (5<sup>cm³</sup>) puis, traiter par HClN (5<sup>cm³</sup>) 15 minutes à 60°. Refroidir, filtrer sur micro-filtre taré d'amiante, laver à l'eau et recueillir les eaux mères et de lavage pour le dosage de l'urée.

 $AgCl: 27^{mg}, 783$ ; d'où, trouvé Ag pour 100: 84,05; calculé pour  $CN^2Ag^2$ , Ag pour 100: 84,38.

Dosage de l'urée. — Les eaux de filtration du chlorure d'argent, alcalinisées légèrement par NaOH, sont traitées par le double de leur volume d'acide acétique, et du xanthydrol méthylique à 1/10°, 1 pour 20 du volume total. Xanthylurée: 41<sup>ms</sup>, 02 d'où trouvé, urée pour 100: 23,5 calculé pour CN<sup>2</sup>Ag<sup>2</sup>, urée pour 100: 23,4.

3. La cyanamide constitue, en outre, un nouveau terme intermédiaire précurseur de l'acide cyanhydrique, de l'acide cyanique et de l'urée, formés dans l'oxydation ammoniacale du formol, d'après le schéma

$$CH^{2}O \xrightarrow{+2NH^{3}+0^{4}} CN^{2}H^{2} \xrightarrow{+0} CNH \xrightarrow{+0} CONH \xrightarrow{+NH^{3}} NH^{2}.CO.NH^{2}.$$

Il est, en effet, facile de démontrer la transformation de la cyanamide : soit en acide cyanhydrique, soit en acide cyanique et urée, par oxydation,

en milieu ammoniacal, dans les conditions expérimentales où le formol engendre ces trois corps.

4. Formation de l'acide cyanique par oxydation de la cyanamide et de l'ammoniac

CNNH<sup>2</sup> → CONII.

Expérience. — Dans un tube à centrifuger, chauffé à la chaleur de la main, on agite à l'aide d'un thermomètre: cyanamide (0°,0105); eau (20°m²); ammoniaque concentrée (5°m²); nitrate d'ammonium (1°,5); MnO¹K finement pulvérisé (2°). Durée de la destruction du persel, 10 à 12 minutes; élévation de la température vers 50 à 55°. Le liquide provenant de l'essorage de deux expériences semblables, refroidi, additionné de NO³Ag, reçoit NO³H³N avec précaution jusqu'à réaction neutre ou très faiblement alcaline au tournesol. Le volumineux précipité blanc formé, centrifugé et lavé, donne, à l'état brut, par trituration avec une trace de KCl et d'acétate de cobalt la coloration bleue du cyanate cobaltipotassique de Blomstrand.

Analyses de ce sel après deux cristallisations dans l'eau bouillante. Matière, 4<sup>mg</sup>, 997; Ag, 3<sup>mg</sup>, 573; trouvé: Ag pour 100, 71,7; calculé pour CONAg: Ag pour 100, 71,98.

Dosage de l'acide cyanique formé dans cette expérience. Chauffer une partie aliquote de la liqueur d'oxydation, 30 minutes à 90°, précipiter l'urée ainsi produite par le xanthydrol dans la liqueur chauffée et non chauffée.

Urée dans la liqueur non chauffée : 0; urée du cyanate d'ammonium dans la liqueur chauffée : 73 pour 100 de cyanamide; théorie pour 100 de cyanamide : 142,8 d'où cyanate d'ammonium pour 100 de la théorie : 51.

5. Formation de l'acide cyanhydrique par oxydation de la cyanamide :

$$CNNH^2 \rightarrow CNH.$$

La cyanamide produit l'acide cyanhydrique dans les conditions expérimentales où l'oxydation ammoniacale des substances organiques donne naissance à ce nitrile, c'est-à-dire en présence d'un sel d'argent ou de mercure.

Expérience A. — Chauffer en agitant dans un tube à centrifuger : solution de cyanamide à 2 pour 1000 (20<sup>cm²</sup>); ammoniaque concentrée (2<sup>cm²</sup>); oxyde mercurique (1<sup>s</sup>) ou nitrate d'argent à 5 pour 100 (1<sup>cm²</sup>); Mn O<sup>4</sup> K (0<sup>s</sup>, 2). Le liquide centrifugé donne avec Zn et SO<sup>4</sup> H<sup>2</sup> un distillat produisant très nettement la réaction du bleu de Prusse.

Expérience B. — Pour 100<sup>g</sup> de cyanamide, on obtient, avec HgO, 2<sup>g</sup>,5 de CNH et 8<sup>g</sup>,35 avec NO<sup>3</sup> Ag.

Expérience C. — Un tube à centrifuger pyrex reçoit: solution de cyanamide à 21 pour 1000 (0<sup>cm³</sup>,5 d'où cyanamide 0<sup>s</sup>,0105); Mn O<sup>4</sup>K (0<sup>s</sup>,2); chauffer au voisinage d'une flamme et agiter; distiller avec SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> et Zn le liquide provenant de la centrifugation et du lavage du dépôt avec l'ammoniaque diluée. Liqueur de NO<sup>3</sup>Ag décime consommée par le distillat, 0<sup>cm³</sup>,35; d'où CNH: 18 pour 100 de la cyanamide mise en expérience.

6. Formation simultanée des acides cyanhydrique et cyanique. — Proportions des composants : solution de cyanamide à 21 pour 1000 (1ºm³ ou CNº H², 0º,021); ammoniaque concentrée (2ºm³); eau (10ºm³); liqueur N/10NO³Ag (3ºm³); MnO⁴K (0º,2). Chauffer en évitant d'atteindre l'ébullition; en 3 minutes environ le permanganate disparaît, la température maxima atteint 85°. Le tout traité par Zn et SO⁴H² donne un distillat consommant oºm³,47 de liqueur d'argent décime. D'où CNH pour 100 de cyanamide, 12,0.

Dosage: cyanate d'ammonium pour 100 de cyanamide, 42,8.

TOXICOLOGIE. — Action neutralisante in vitro de certains corps chimiques sur la toxicité du curare. Note de MM. Hyacinthe Vincent et François Morel.

Sous la dénomination générale de propriété cryptotoxique, l'un de nous a fait connaître que certains agents chimiques spéciaux ont le pouvoir de neutraliser à doses extrêmement faibles, en trois ou quatre jours et à la température de 38°, les toxines microbiennes les plus puissantes; mais, ainsi inactivées, ces dernières conservent leur pouvoir antigène à un degré et pendant un délai qui varient suivant la nature de la toxine et suivant celle de l'agent antitoxique.

Ces corps inhibiteurs appartiennent au groupe cryptotoxique. Ils se rangent, d'une part, parmi certains acides saturés ou non saturés de la série aliphatique et, d'autre part, parmi certains acides à noyau benzénique ou leurs dérivés substitués, ainsi que parmi certains acides-phénols de la série naphtalénique, etc.

Cette propriété antitoxique si particulière peut s'étendre, ainsi que l'ont montré les recherches faites par L. Velluz. à des poisons non colloïdaux

(sulfate de strychine, chlorure mercurique, certains sels de nickel et d'uranium), mais sans effet d'accoutumance.

Nous nous sommes proposé d'étudier si la toxicité du curare pourrait être inhibée par quelques-uns de ces corps.

Bien que l'origine du curare soit assez variable, on s'accorde à attribuer ses effets à plusieurs alcaloïdes : curarine (C¹³ H²⁶ N² O), curine (C¹³ H¹ⁿ NO³) et accessoirement tubocurine, protocurine, protocuridine, etc. (Boussaingault et Roulin, Pelletier et Pétroz, Buchner, R. Beehm, Spath, etc.).

Injecté sous la peau du cobaye (300 à 350°), le curare utilisé dans nos expériences tuait cet animal en 15 à 20 minutes, à la dose moyenne de

o<sup>g</sup>, 002, soit environ o<sup>g</sup>, 006 par kilogramme d'animal.

La solution au centième étant filtrée, puis stérilisée à 100°, une à plusieurs doses mortelles de cette solution ont été additionnées en proportions variables, de l'un ou de l'autre des acides suivants en combinaisons sodiques:

1° acides oléique, linoléique, ricinoléique;

2° acides salicylique, diiodosalicylique;

 $3^{\rm o}$ acides  $\alpha\text{-oxynaphtoïque};$   $\beta\text{-oxynaphtoïque};$  acide méthylène-bis-oxy- $\beta\text{-naphtoïque}.$ 

Ces mélanges respectifs, inclus en tubes scellés, étaient portés pendant trois à sept jours à 38°, puis injectés au cobaye. Le tableau ci-après indique l'activité neutralisante qu'ont présentée ces divers corps.

		Corps neutralisant.	Quantité minima	Quantité : de curare neutralisée		
N°.		Nature de l'acide.	neutralisante du sel sodique (en milligrammes).	en milligrammes.	en doses mortelles.	
£.	Acide	oléique	0,005	0,005	2,5	
2.	<b>&gt;&gt;</b>	linoléique		0,0025	1	
3.	>>>	ricinoléique		0,002	. I	
4.	»	orthoxybenzoïque	0,025	0,02	1	
5.	»	diiodosalicylique		0,005	2,5	
6.	3)	α-oxynaphtoïque		0,008	. 4	
7.	3)	β-oxynaphtoïque		0,003	: 1,5	
8.	>>	méthylène-bis-oxy-β-naphtoï		0,030	15	

Aux doses ci-dessus, la neutralisation de la toxicité curarique par ces divers corps a été complète, sans formation de précipité, sauf avec l'acide

méthylène-bis-oxy-β-naphtoïque

$$\left[C^{10}H^5 \begin{array}{c} OH & (2) \\ COONa & (3) \end{array}\right]^2 CH^2$$

ce qui explique son fort pouvoir neutralisant. Le poison neutralisé est entraîné avec le précipité (4).

Les injections réitérées, à six reprises, du mélange atoxique curare-oléate de sodium n'ont exercé sur l'animal aucun effet d'accoutumance; il est même devenu un peu plus sensible au poison. En outre les injections de ces divers corps neutralisants, faites à doses élevées et sous les formes les plus variées, n'ont aucune action préventive ou curative contre l'injection simultanée ou ultérieure de la dose mortelle de curare : c'est là, d'ailleurs, une constatation générale qui s'applique également aux toxines microbiennes.

Si l'on augmente la proportion du corps antitoxique (par exemple oléate, salicylate, diiodosalicylate de sodium) on n'observe pas une neutralisation plus accélérée ni plus complète du curare. Le contact prolongé à l'étuve, l'élévation du mélange à la température de 48-50°, ou même à 100°, n'ont ni accru ni atténué son effet antitoxique. Toutefois, si l'on associe l'action de ces facteurs (dose triple de l'agent neutralisant et maintient à 52° pendant 15 jours), l'effet inhibiteur est un peu plus marqué.

A la température de o, la neutralisation des alcaloïdes du curare ne se produit pas. A 38°, elle commence après 48 heures et atteint son optimum au troisième ou au quatrième jour, suivant le corps étudié.

L'abaissement du mélange neutre d'oléate de sodium + curare au pH = 4,7, libère les alcaloïdes; le mélange injecté immédiatement au cobaye amène, en effet, sa mort. Le cobaye témoin, ayant reçu le même mélange non modifié, demeure indemne. On sait que certaines cryptotoxines présentent la même particularité (H. Vincent).

<sup>(</sup>¹) Si, en esset, on ajoute à une proportion très élevée de curare (50 doses mortelles), la dose neutralisante normale (οε,ο4) de méthylène-bis-β-oxynaphtoate de sodium et si l'on sépare par siltration le liquide surnageant, celui-ci, est inossensis. Par contre, le précipité lavé et injecté au cobaye amène la mort avec un peu de retard.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — Les anomalies magnétiques au sommet du Rantoundro. Note (1) de MM. Charles Poisson et André Savornin.

Le sommet du Rantoandro paraissait tout indiqué pour des recherches sur les anomalies magnétiques de faible étendue au-dessus des basaltes. Peu éloigné de Tananarive, facilement accessible en saison sèche, grâce à une piste permettant aux automobiles d'approcher très près du dernier gradin, il offre au surplus une topographie simple. On peut donc y transporter un double jeu d'instruments, rassembler en peu de temps un nombre de mesures absolues et relatives assez grand pour déterminer les courbes des variations magnétiques.

E. Colin, stationnant le 12 octobre 1904 auprès du signal géodésique qui marque le point culminant, avait noté en ce point les anomalies les plus curieuses de tout son réseau malgache. Les valeurs exceptionnelles de la déclinaison (94°,20′ Est) et de la composante verticale (0,79.727), cette dernière dépassant le double de la normale, indiquaient l'existence d'un foyer de perturbation intense.

H. Gruyelle, le 15 juillet 1935, gêné par un fort vent de Sud-Est, n'avait pu réoccuper exactement le point de 1904; opérant avec les instruments Chasselon à une vingtaine de mètres au Nord-Ouest de la station de E. Colin, il avait obtenu :  $D = 15^{\circ},42'20''$  Ouest, H = 0,20731,  $1 = 55^{\circ},58'30''$ , chiffres s'écartant assez peu, surtout H et I des valeurs habituelles dans la région de Tananarive.

Nous avons longuement stationné au sommet du Rantoandro le 17 octobre 1935, et complété nos mesures de détail en deux séances plus brèves les 2 et 11 novembre, exécutant ainsi un levé serré dans un rayon de 50<sup>m</sup> autour du signal.

Un opérateur topographe effectuait à la planchette le plan du terrain à l'échelle de 1/500°. Un deuxième opérateur travaillant au tachéomètre plaçait rapidement nos stations en azimut et distance, et fournissait les visées réciproques pour les variations de déclinaison. Les mesures absolues furent obtenues avec les instruments Chasselon; les variations de la 'composante verticale étaient déterminées à l'aide d'une balance de Schmidt (Askania n° 97 104), celle de la déclinaison au moyen d'une grande boussole

<sup>(1)</sup> Séance du 23 décembre 1935.

à lunette donnant la précision de 0°,2, enfin cette boussole avait reçu un support de barreau aimanté permettant l'étude des variations de H par mesure de déviations par les méthodes ordinaires des sinus et des tangentes. La balance de Schmidt avait reçu un équipement analogue pour des mesures rapides de H et D.

Le signal du Rantoandro a pour coordonnées: latitude Sud 19°03′51″, longitude Est de Greenwich 47°14′48″, altitude 1536™. Au Sud et à l'Ouest ce petit sommet dépasse seulement d'une quarantaine de mètres la surface d'un vaste plateau qui descend en pente très douce de l'Ankaratra vers le Nord; à l'Est et au Nord, l'érosion a creusé deux têtes de vallée, rendant les pentes plus abruptes dans ces directions. La roche est une ankaratrite péridotique (A. Lacroix), lambeau d'une coulée provenant très probablement du Sud (Ankaratra). Le chemin d'accès au Rotoandro par le Nord (Imerintsiatosika) traverse la même coulée 5km, 200 avant d'arriver au signal. Du sommet on aperçoit encore plusieurs autres lambeaux qui semblent conserver à quelques mètres près la même altitude. Le sous-sol est constitué par des gneiss granitoïdes plus ou moins latéritisés (Ambatobé), les contacts ne sont plus visibles.

La violence du vent d'Est sur le sommet ne nous a pas permis d'effectuer les mesures absolues aux mêmes points que E. Colin ou H. Gruyelle, mais ces points ont été occupés avec les instruments d'interpolation.

Les trois composantes du champ terrestre ont été déterminées le 17 octobre de 11<sup>h</sup> à 13<sup>h</sup> en un point situé à 19<sup>m</sup> au Nord 43° Ouest vrai du signal géodésique, sur une étroite plate-forme près de l'angle Sud-Ouest d'une ancienne muraille en pierres sèches, ruine d'un poste militaire de télégraphie optique. Notre station est à environ 5<sup>m</sup> au Sud de celle de II. Gruyelle, et à 20<sup>m</sup> de celle de E. Colin.

Nous avons trouvé  $D = 14^{\circ}04'$ , o Ouest, H = 0.21615,  $I = 57^{\circ}01'24''$ , d'où l'on conclut Z = 0.32074.

La balance de Schmidt, préalablement étalonnée à Tananarive, donnait en ce point Z = 0,32050; la concordance est assez remarquable. Nos valeurs de D et H s'écartent de celles de H. Gruyelle, mais les observations de H. Gruyelle sont aussi correctes que les nôtres : nos deux stations se trouvant à peu près exactement en bordure d'un des champs d'anomalies étudiées en détail.

L'un de nous a effectué 25 stations à la balance; un contour fermé autour du sommet donne en un point de référence un résidu de fermeture de 577 tout à fait acceptable, étant donné la variation diurne, la tempéra-

ture élevée et la violence du vent. Ces mesures ont déterminé la position de deux foyers principaux de perturbations magnétiques; les mesures de déclinaison à la boussole, suivant le procédé précédemment décrit, ont été faites en 19 points; les anomalies de H ont fait l'objet de 7 mesures; nous devons signaler qu'aux points où la valeur de H tombait au dixième de la normale la méthode des sinus cessait d'être applicable avec les aimants dont nous disposions. Les déviations ont pu être mesurées par la méthode des tangentes, atteignant 79 et 80°.

En résumé les résultats sont les suivants :

1º Dans toute la moitié Ouest du sommet, où les pentes sont moins raides et la roche plus altérée en surface, les variations des éléments magnétiques, bien que notables, restent modérées.

2° Sur le versant Est qui est abrupt par suite du creusement par érosion d'une tête de vallée, l'abrupt est bordé de blocs rocheux en place, compacts et résistants au marteau. Ces blocs sont magnétipolaires. Près de l'un d'eux, à 40<sup>m</sup> Est-Nord-Est du signal, la déclinaison à 10<sup>m</sup> Ouest du bloc rocheux était 52°, 3 Est; elle devient 39°, 7 Ouest à 1<sup>m</sup> de la face Sud du rocher et 38°, 2 Est à 1<sup>m</sup> de sa face Nord.

3° Un foyer actif a été trouvé sur la ligne de crête, à 35<sup>m</sup> Sud du signal, sur des affleurements de roche compacte, donnant des cassures fraîches sous le marteau. On y remarque une anomalie positive de Z supérieure à 10000 γ (près de la moitié du champ normal qui est de 29670 γ), combinée avec une zone d'anomalie négative d'environ 4000 γ. Cette zone s'étend sur 10 à 15<sup>m</sup> dans le sens Nord-Sud, et 15 à 20<sup>m</sup> dans le sens Est-Ouest. La déclinaison passe de 15°, 3 Ouest à 14°, 7 Est pour un déplacement de 5 à 6<sup>m</sup>.

4° Le foyer le plus actif, correspondant à la station de E. Colin, est formé d'une masse rocheuse dure, partant du pied Nord du signal et s'étendant à une dizaine de mètres au Nord, une quinzaine de mètres au Nord-Ouest. La composante verticale y dépasse 50 000γ, soit près du double de la normale de Z; une coupe Nord-Ouest-Sud-Est dans cette partie du sommet avec stations à peu équidistantes à 2<sup>m</sup> l'une de l'autre donne successivement:

A  $2^m$  au Nord du signal, D = 33,4 Ouest, H = 0,0397; A  $8^m$  à l'Ouest du signal, D = 14°,4 Ouest; A  $5^m$  au Sud, D = 9°,1 Ouest. Ces mesures montrent bien que sur certains sommets basaltiques de Madagascar les anomalies magnétiques sont intenses, spatialement peu étendues, et formant des foyers multiples.

Dans ces conditions il semble probable qu'elles ne peuvent constituer un danger sérieux pour la sécurité de la tenue de route aérienne à l'aide du compas d'avion.

PROTOZOOLOGIE. — Cycle évolutif du Sporozoaire Theileria dispar, agent de la theilériose bovine des pays méditerranéens chez le Bœuf et chez une Tique. Note de MM. Edm. Sergent, A. Donatien, L. Parrot et F. Lestoquard.

On trouve dans les globules rouges des bovins atteints de theilériose méditerranéenne à Theileria dispar de petits parasites assez comparables, pour certains, aux formes jeunes de Plasmodium præcox, du paludisme de l'homme, et que, depuis R. Gonder, on assimile à une forme de multiplication sexuée des Theileria, à des gamétocytes. Ces gamétocytes ronds, ovoïdes ou elliptiques, rarement étirés en bâtonnets, se rencontrent dans le sang des bovins au cours des accès aigus de theilériose, dans la proportion moyenne de 800 parasites pour 1000 globules rouges. Les formes rondes mesurent o<sup>µ</sup>, 5 de diamètre, les formes oblongues 1<sup>µ</sup>, 5 de longueur. Le noyau est ponctiforme ou en croissant.

Le sang des bovins qui ont survécu à l'accès aigu de theilériose contient des gamétocytes de *Th. dispar* pendant des années. Lorsqu'une larve de la tique *Hyalomma mauritanicum* pique (en été ou en automne) un bœuf porteur de gamétocytes, ceux-ci évoluent dans l'intestin de la tique.

II. mauritanicum est une tique à deux hôtes : la larve et la nymphe piquent successivement le même bovin, sans interruption; la nymphe gorgée se détache du premier hôte, puis hiberne pendant 6 ou 8 mois; l'adulte éclôt l'été suivant et pique un second bovin.

Dans l'intestin de la larve-nymphe gorgée, les gamétocytes donnent des zygotes, éléments irrégulièrement arrondis ou polygonaux, à bords échancrés, sans chromatine visible, de 5<sup>12</sup> de diamètre en moyenne, que l'on trouve dans la lumière et dans le cytoplasme des cellules épithéliales de l'intestin. Trois semaines environ après le repas de la nymphe, au moment où celle-ci s'endort du sommeil hibernal, les zygotes s'enkystent. Ils ont alors une forme bien ronde, de 6<sup>12</sup>,5 de diamètre en moyenne, une teinte foncée, sans chromatine visible, mais avec une aréole centrale plus claire, de 2<sup>12</sup>,4 en moyenne de diamètre, marquée en son centre d'un point

sombre. Le kyste est sensiblement plus grand que le zygote (8<sup>th</sup> environ) et toujours plissé. Au moment où la nymphe se réveille du sommeil hibernal aux premières chaleurs et mue pour revêtir la forme adulte, le zygote se désenkyste et va se loger dans les cellules des glandes salivaires de la tique adulte. Lorsque celle-ci pique un bovin, le zygote évolue en sporonte chez qui la chromatine reparaît. Le sporonte envahit entièrement l'acinus de la glande salivaire (atteignant 70 et même 85<sup>th</sup>) pendant les trois ou quatre premiers jours de la succion de sang. Il forme ensuite quelques centaines de sporoblastes (1<sup>th</sup>,7 de longueur en moyenne) qui donnent à leur tour des milliers de sporozoites (petits anneaux à chaton de chromatine de 0<sup>th</sup>,5 de diamètre, ressemblant beaucoup aux gamétocytes).

Les sporozoïtes passent avec la salive dans le sang du bœuf piqué et vont infecter les cellules du système réticulo-endothélial dans les ganglions, la

rate, le foie, les vaisseaux sanguins et lymphatiques.

C'est dans ces cellules que s'effectue la multiplication asexuée. Après une incubation de 14 jours environ, l'apparition des schizontes dans les cellules mononucléaires coïncide avec une violente réaction fébrile du bovin qui y succombe souvent. Les schizontes intracellulaires ou agamontes, décrits sous le nom de corps en grenade, de 1 à 15<sup>4</sup> de diamètre, contiennent, dans un cytoplasme pâle, des grains de chromatine polygonaux, anguleux, de 1º,2 de diamètre moyen. Les agamontes de Th. dispar passent régulièrement dans la circulation générale au moment de l'accès aigu, ce qui permet la transmission artificielle de la maladie de bovin à bovin par transfusion de sang. A côté des agamontes, apparaissent des corps en grenade un peu différents, à cytoplasme foncé et novau de chromatine, plus petits et parfaitement ronds. Ce sont des gamontes d'où proviennent les gamétocytes; ceux-ci vont se fixer sur les globules rouges et assurer la perpétuation de l'espèce par infection des larves de tiques qui piqueront le bovin. Si l'on passe l'infection d'un bovin à un autre par transfusion de sang contenant des agamontes, la Th. dispar est transmissible en série indéfiniment, mais elle ne produit plus de gamontes (1).

En résumé, *Theileria dispar* accomplit son cycle schizogonique chez le bœuf, son cycle sporogonique chez la tique *Hyalomma mauritanicum*.

Chez le bœuf, la schizogonie de Th. dispar cause une maladie grave, la theilériose bovine méditerranéenne. L'infection intéresse surtout le système réticulo-endothélial. Les gamétocytes produits passent dans le

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 195, 1932, p. 1054.

sang où ils subsistent pendant des années. Le bœuf représente donc, dans la theilériose, le conservateur de virus.

Chez la tique, les zygotes évoluent dans les cellules épithéliales et dans la lumière de l'intestin de la larve-nymphe, les sporontes et les sporoblastes, générateurs des sporozoïtes, dans les cellules des glandes salivaires de l'adulte. Il n'y a pas d'infection héréditaire. Le fait le plus marquant du cycle sporogonique de *Th. dispar* est l'enkystement du zygote dans l'intestin de la nymphe hibernante.

### ÉLECTIONS.

M. JACQUES DE LAPPARENT, par 42 suffrages, est élu Correspondant pour la Section de Minéralogie en remplacement de M. Georges Friedel décédé. Il y a 1 bulletin nul.

#### CORRESPONDANCE.

- M. René Maire prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place de Membre non résidant vacante par le décès de M. Victor Grignard.
- L'Académie de Médecine de Roumanie adresse l'expression de ses sentiments de condoléance à l'occasion du décès de M. Charles Nicolle.
- M. le MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE invite l'Académie à élire 14 de ses Membres qui feront partie du Conseil national de l'Office national des recherches scientifiques et industrielles et des inventions.
- M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- Auguste Pettit. Sérothérapie antipoliomyélitique d'origine animale (S. A. P.). (Présenté par M. Hyacinthe Vincent.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Observations sur une Note de M. Denjoy.

Note de M. Paul Lévy.

M. Denjoy est revenu dans deux Notes récentes sur le développement en fraction continue d'un nombre w choisi au hasard, problème dont je m'étais occupé à plusicurs reprises ('), et qui avait aussi fait l'objet de travaux (absolument indépendants des miens) de MM. Kuzmin et Khintchine. M. Denjoy, à en juger par la fin de sa seconde Note (2), ne s'est pas rendu compte de la portée des résultats obtenus avant lui, d'après lesquels:

1° Le  $n^{\text{tême}}$  quotient complet,  $w_n$ , dépend d'une loi de probabilité tendant vers une limite déterminée (déjà indiquée par Gauss, sans démonstration); il en est donc de même du quotient incomplet  $a_n$ , partie entière de  $w_n$ .

2° Gauss supposait w choisi au hasard entre o et 1, avec une répartition uniforme de la probabilité. Mais le résultat subsiste si w dépend d'une loi absolument continue, à cela près quelconque (résultat indiqué dans mon second Mémoire cité; en 1929, j'avais introduit une condition plus restrictive). On peut en particulier choisir w au hasard dans un intervalle  $(t_0, t)$  autre que (0,1); ou bien se donner  $a_1, a_2, \ldots, a_p$ . On peut même observer que, pourvu que n-p augmente indéfiniment,  $a_p$  et  $a_n$  ont à la limite le caractère de variables aléatoires indépendantes.

3° Si au contraire n-p reste fini, même à la limite (pour n infini),  $a_p$  et  $a_n$  n'ont pas ce caractère.

A considérer ce que M. Denjoy dit explicitement sur un point et semble croire sur l'autre, les probabilistes (sans doute tentés de croire que deux probabilités ne peuvent qu'être indépendantes) auraient admis le 2° sans démonstration et méconnu le 3°. Vu l'importance de ces points dans mes recherches, je tiens à rappeler les faits.

Au sujet du 3°, j'ai donné dans mon Mémoire de 1929 (p. 192) la limite pour n infini, de la probabilité que  $a_n$ ,  $a_{n+1}$ , ...,  $a_{n+p}$  prennent un système de p+1 valeurs données. Pour p=1, ce résultat est identique à celui par lequel M. Denjoy termine sa seconde Note.

Au sujet du 2°, c'est par une lettre du 7 mai 1934 que j'ai indiqué à M. Denjoy que : « n étant fixe et N indéfiniment croissant, la loi de probabilité de  $a_N$  tend vers une limite indépendante de  $a_1, a_2, \ldots, a_n$  supposés

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. Math., 57, 1929, p. 178-194; 63, 1935, p. 32; et un Mémoire de 1935, qui paraîtra prochainement dans un autre Recueil.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 202, 1936, p. 540.

connus ». Il en résulte évidemment qu'elle tend vers la même limite si w est choisi au hasard dans un intervalle  $(t_i, t_i)$  à extrémités rationnelles, restriction dont on se débarrasse ensuite.

M. Denjoy m'avait dit avoir trouvé mes résultats intéressants. Ce n'est pourtant qu'en 1935 que je fus conduit, ayant constaté qu'il l'ignorait, à lui indiquer explicitement la littérature existante. Il m'écrivit peu après qu'il n'était nullement évident a priori que la limite en question devait être indépendante de t<sub>1</sub> et t<sub>2</sub>. Je lui répondis qu'en effet cela n'était pas évident a priori, mais le devenait par la démonstration même du 1°, qui repose sur une relation de récurrence entre les lois dont dépendent  $w_n$  et  $w_{n+1}$ ; c'est cette relation qui assure la convergence suivant un processus indépendant de la loi de probabilité initiale, pourvu du moins qu'elle vérifie certaines conditions de continuité. Si j'avais peut-être trop attendu du lecteur en me contentant d'écrire en 1929 (loc. cit., p. 189); « on peut montrer que... », M. Kuzmin, dès 1928, avait été tout à fait explicite sur ce point. D'ailleurs, dans un intervalle  $(t_1, t_2)$  à extrémités rationnelles, toutes les conditions requises, tant pour la théorie de M. Kuzmin que pour la mienne, sont vérifiées à partir du moment où n dépasse le plus grand des nombres  $p_4$  et  $p_2$ ,  $p_i$  désignant le nombre des quotients dans le développement de  $t_i$ . Il me semble donc que ma réponse aurait dû persuader M. Denjoy que je ne m'étais pas contenté d'admettre le résultat dont il s'agit.

Pour obtenir une convergence uniforme, il suffit, soit de borner inférieurement  $|t_2-t_1|$ , soit de borner supérieurement le plus petit des nombres  $p_1$  et  $p_2$ , ce que l'on peut faire notamment en se plaçant dans un intervalle (o, t). Ce résultat est plus précis que celui de M. Denjoy, qui indique seulement qu'il y a convergence uniforme de sa fonction  $m_n(x, t)$  vers  $t \log(1+x)/\log 2$ ; on voit, en effet, que la convergence de  $m_n(x, t)/t$  vers  $\log(1+x)/\log 2$  est uniforme par rapport à t dans tout l'intervalle (o, 1).

THÉORIE DES ENSEMBLES. — Sur les propriétés des espaces semi-ordonnés linéaires. Note (1) de M. Leonidas Kantorovitch, présentée par M. Émile Borel.

Les ensembles d'éléments partiellement ordonnés (ou semi-ordonnés) ont été étudié par plusieurs auteurs : MM. R. Dedekind, S. Chatounowski, Fr. Hausdorff, Garret Birkhoff, O. Ore, M. H. Stone. Récemment j'ai

<sup>(1)</sup> Séance du 17 février 1936.

donné (¹) la définition de la limite dans un tel ensemble. Dans la même Note, j'ai étudié les ensembles linéaires qui sont en même temps semi-ordonnés et j'ai donné quelques applications de cette théorie à l'étude des opérations linéaires (²). Je veux donner ici un système nouveau plus direct et plus simple des axiomes qui définissent un espace semi-ordonné linéaire et quelques conséquences de ces axiomes.

1. Soit  $Y = \{y\}$  un groupe additif et tel que pour certains éléments y de Y — et l'élément nul, o, du groupe —, la relation y > o est définie et

les axiomes suivants sont remplis :

Axiome I. — Lorsque y > 0, on n'a pas y = 0, ni -y > 0. Axiome II. — Lorsque  $y_1 > 0$  et  $y_2 > 0$ , on a  $y_1 + y_2 > 0$ .

Axiome III. — Quel que soit  $y \in Y$ , il existe un élément  $(y)_+ \in Y$  (la partie positive de y) tel que l'on ait  $(y)_+ \ge 0$ ;  $(y)_+ - y \ge 0$  et  $y' - (y)_+ \ge 0$ , pour chaque y' qui vérisse à la fois les conditions  $y' \ge 0$  et  $y' - y \ge 0$ . Dans ce cas nous dirons que Y est un groupe semi-ordonné.

Nous écrirons  $y_4 > y_2$  lorsque  $y_4 - y_2 > 0$ ;  $y_2 < y_4$ , lorsque  $y_4 > y_2$  et  $y_4 \ge y_2$ , lorsque  $y_4 > y_2$  ou  $y_4 = y_2$ . Introduisons encore quelques notations:

$$(a) \quad (y) = (-y)_+; \qquad (b) \quad (y)_+ = (y)_+ + (y)_-;$$

$$(c) \quad \sup (y_1, y_2) = y_1 + (y_2 - y_1)_+; \qquad (d) \quad \inf (y_1, y_2) = -\sup (-y_1, -y_2).$$

Voici quelques corollaires de nos axiomes : 10  $y_1 > y_2$  et  $y_3 \ge y_4$  entraînent  $y_1 + y_3 > y_2 + y_4$ ; 20  $(y) \ge 0$ ; 30  $y = (y)_+ - (y)_-$ ; 40  $|y| \ge 0$ ; 50 |y| = 0 si et seulement si y = 0; 60 |-y| = |y|; 70  $|y_1 + y_2| \le |y_1| + |y_2|$ ; 80 sup  $(y_1, y_2) = \sup(y_2, y_4)$ ; 90  $(y)_+ = \sup(0, y)$ ; 100  $y_1, y_2 \le \sup(y_1, y_2)$ ; 110 lorsque  $y_1 \le y'$  et  $y_2 \le y'$  alors  $\sup(y_1, y_2) \le y'$ ; 120  $\sup(y + y_1, y + y_2) = y + \sup(y_1, y_2)$ ;

$$13^{\circ} \sup [y_1, \sup (y_2, y_3)] = \sup [\sup (y_1, y_2), y_3] = \sup [\sup (y_1, y_2), \sup (y_1, y_3)].$$

2. Supposons maintenant que nous ayons défini dans Y la multiplication,  $\lambda y$ , des éléments, y, par des nombres réels,  $\lambda$ , opération satisfaisant aux lois ordinaires de l'algèbre (°) et de manière que la condition suivante soit remplie :

Axiome IV. — Lorsque  $\lambda > 0$  est un nombre réel et y > 0, on a  $\lambda y > 0$ .

Voici quelques conséquences des axiomes I-IV : 14° Si  $\lambda < 0$  et y > 0 on a  $\lambda y < 0$ ;

<sup>(1)</sup> C. R. Ac. Sc. U. R. S. S., 4, nº 1, p. 1 (présentée le 29 septembre 1935).

<sup>(2)</sup> Un exemple d'un espace linéaire semi-ordonné est donné dans ma Note (Comptes rendus, 201, 1935, p. 1457); on peut en trouver quelques autres dans ma Note citée ci-dessus.

<sup>13)</sup> Voir S. BANACH, Théorie des opérations linéaires, Varsovie, 1932, p. 26.

15°  $|\lambda y| = |\lambda| |y|$ ; 16° lorsque  $\lambda > 0$ , on a  $\sup (\lambda y_1, \lambda y_2) = \lambda \sup (y_1, y_2)$ ; 17°  $|y| = \sup (y_1 - y_2)$ .

3. Soit  $E = \{y_{\xi}\}$  un ensemble quelconque des éléments de Y; nous dirons qu'il est borné supérieurement lorsqu'il existe un élément  $y_0 \in Y$  (dit borne supérieure de E) tel que  $y_0 \ge y$  pour tous les  $y \in E$ . Nous dirons que  $y_0$  est la borne supérieure précise de E lorsque  $y_0 \le y_0'$  pour chaque borne supérieure  $y_0'$  de E. Nous la désignerons par  $y_0 = \sup E = \sup \{y_{\xi}\}$ .

Axiome V. — Quel que soit l'ensemble borné supérieurement E, il existe la borne supérieure précise sup E.

Posons encore  $\inf_{\xi} \{y_{\xi}\} = -\sup_{\xi} \{-y_{\xi}\}$ . Nous écrirons  $\sup E = +\infty$ , dans le cas où E n'est pas borné supérieurement. Nous dirons que Y est un espace semi-ordonné *linéaire* (ESOL), lorsque Y satisfait aux axiomes I-V.

Introduisons encore les notions lim et lim, comme il suit :

$$\overline{\lim}_{n\to\infty} y_n = \inf_n \{ \sup (y_n, y_{n+1}, \ldots) \}, \qquad \lim_{n\to\infty} y_n = \sup_n \{ \inf (y_n, y_{n+1}, \ldots) \}.$$

Nous écrirons que  $y = \lim_{n \to \infty} y_n$ , lorsqu'on a  $\overline{\lim_{n \to \infty}} y_n = y$  et  $\overline{\lim_{n \to \infty}} y_n = y$ .

Voici quelques propriétés des notions introduites :  $18^{0}$   $\overline{\lim_{n\to\infty}} y_{n} \ge \overline{\lim_{n\to\infty}} y_{n}$ ;  $19^{0}$  si  $y_{1} \le y_{2} \le \ldots$ , alors on a  $\lim_{n\to\infty} y_{n} = \sup(y_{1}, y_{2}, \ldots)$ ;  $20^{0}$  si  $E = \sum_{n} E_{n}$ , alors  $\sup E = \sup_{n\to\infty} \{\sup E_{n}\}$ ;  $21^{0}$  si  $y_{1} \le y_{2} \le \ldots$ , et  $\lim_{n\to\infty} y_{n} = y$ , alors  $\lim_{n\to\infty} [\sup(0, y_{n})] = \sup(0, y)$ ;  $22^{0}$  Soit  $y \ne 0$ , alors l'ensemble  $\{ny\}$   $\{n=1, 2, \ldots\}$  n'est pas borné;  $23^{0}$  soit  $\{y_{n}\}$  une suite bornée et soient  $\lambda_{n}$  des nombres réels avec  $\lim_{n\to\infty} \lambda_{n} = 0$ , alors on a  $\lim_{n\to\infty} \lambda_{n} y_{n} = 0$ ;  $24^{0}$  lorsque  $y > y_{1}$  entraîne toujours  $y \ge 0$ , alors on a  $y_{2} \ge 0$ .

4. Nous dirons qu'un espace (ESOL) est régulier, lorsque, outre les axiomes précédents, a lieu l'axiome qui suit :

Axiome VI. — Soit  $E_n$  une suite quelconque des ensembles, telle qu'il existe  $\lim_{n\to\infty} [\sup E_n] = y_0$ , finie ou infinie. Alors il existe des sous-ensembles finis  $E'_n \subset E_n$ , tels que  $\lim_{n\to\infty} [\sup E'_n] = y_0$ .

Il suit de cet axiome quelques corollaires importants : 25° si  $y_n \rightarrow y$  et  $y'_n \rightarrow y'$ , alors on a  $\lim_{n \rightarrow \infty} (y_n + y'_n) = y + y'; \lim_{n \rightarrow \infty} [\sup(y_n, y'_n)] = \sup(y, y'); \lim_{n \rightarrow \infty} y_n = y;$  26° E étant un ensemble quelconque, il existe un ensemble dénombrable  $E \subset E$ , tel que l'on a  $\sup E' = \sup E$ ;  $\inf E' = \inf E$ : 27° soit  $y = \lim_{n \rightarrow \infty} y_i^n$ ;  $y_i = \lim_{n \rightarrow \infty} y_i^n$ ; alors il

existe une suite  $|k_i|$  telle que  $\lim_{l \to \infty} y_1^{(k)} = y$ ; 28° pour que l'on ait  $\lim_{n \to \infty} y_n = 0$ , il faut et il suffit que  $\lim_{m,n \to \infty} \sup(|y_n|,|y_{n+1}|,...,|y_m|) = 0$ ; 29° soit  $\lim_{n \to \infty} y_n = y$  et  $\lim_{n \to \infty} \lambda_n = \lambda$ , alors on a  $\lim_{n \to \infty} \lambda_n y_n = \lambda y$ ; 30° soit E un ensemble jouissant de la propriété qui suit : pour  $\lambda_n \to 0$  et  $y_n \notin E$  on a toujours  $\lim_{n \to \infty} \lambda_n y_n = 0$ . Alors E est un ensemble borné; 31° lorsque  $\lim_{n \to \infty} y_n = 0$ , il existe une suite  $\lambda_n \to \infty$ , telle que l'on a néanmoins  $\lim_{n \to \infty} \lambda_n y_n = 0$ ; 32° soit  $\lim_{n \to \infty} y_n = y$ . Alors il existe un élément  $y_0 \notin Y$  tel que  $|y_n - y| < \varepsilon y_0$  pour  $n \ge N_\varepsilon$ , quel que soit  $\varepsilon > 0$ .

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur certaines fonctions d'ensemble dans un espace métrique quelconque. Note (¹) de M. F. Leja, présentée par M. Émile Borel.

1. Désignons par S un espace métrique quelconque, par  $p,q,\ldots$  des points de S, et soit

$$\rho(p,q)$$

une fonction non négative, définie et continue pour chaque couple de points de S et remplissant la condition de symétrie

$$\rho(p,q) = \rho(q,p).$$

Soient E un ensemble fermé et borné quelconque de points de S et  $p_0, p_1, \ldots, p_n, n+1$  points quelconques de E. Lorsque ces points varient dans E, et n reste fixe, le produit

$$V(p) = V(p_0, p_1, \ldots, p_n) = \prod_{0 \le j < k \le n} \rho(p_j, p_k)$$

atteint un maximum qui sera désigné par  $V_n = V_n(E)$ . Je dis que

1. Quel que soit E il existe la limite (2)

(2) 
$$\lim_{n\to\infty} V_{\overline{n(n+4)}}^{\frac{2}{n(n+4)}} = \varrho(E).$$

En effet, formons les produits

(3) 
$$U_{j}(p) = U(p_{j}; p_{0}, ..., p_{j+1}, p_{j+1}, ..., p_{n}) = \prod_{\substack{k=0 \ (k \neq j)}}^{n} \rho(p_{j}, p_{k}) = 1$$

<sup>(1)</sup> Séance du 17 février 1936.

<sup>(\*)</sup> C'est une généralisation d'une proposition de M. Fekete (Math. Zeitschr., 17, 1923, p. 228-249).

et soient  $q_0, q_1, \ldots, q_n, n+1$  points de E tels qu'on ait

$$V_n = V(q_0, \ldots, q_n).$$

Étant (pour  $j = 0, 1, \ldots, n$ )

(4) 
$$V_n = U_j(q) V(q_0, ..., q_{j-1}, q_{j+1}, ..., q_n) \leq U_j(q) V_{n-1}$$

et

$$U_0(q) U_1(q) ... U_n(q) = [V(q)]^2,$$

on en déduit

$$V_n^{n+4} \le V_{n-1}^{n+4} \prod_{j=0}^n U_j(q) = V_{n-1}^{n+4} V_n^2,$$

d'où il suit que

$$V_n^{\frac{2}{n(n+1)}} \leq V_{n-1}^{\frac{2}{n(n+1)}}$$

et, par suite, la limite (2) existe et elle est finie.

2. Désignons par

(5) 
$$U_n = \max_{\{p_1 \in E\}} \{ \min_{(j)} U_j(p) \} \qquad (n = 1, 2, ...)$$

la borne supérieure du plus petit des produits (3) lorsque les points  $p_0$ ,  $p_1, \ldots, p_n$  parcourent E. Il est évident que, à chaque n, il existe, dans E, n+1 points  $r_0, r_4, \ldots, r_n$  tels qu'on ait

$$\mathbf{U}_n = \min_{ij} \mathbf{U}(r_i; r_0, \ldots, r_{j-1}, r_{j+1}, \ldots, r_n).$$

En partant de l'identité

$$\begin{split} & \mathbf{U}(r_{i}; r_{0}, \dots, r_{i-1}, r_{i+1}, \dots, r_{\mu+\nu}) \\ & = \mathbf{U}(r_{j}; r_{0}, \dots, r_{j-1}, r_{j+1}, \dots, r_{\mu}) \, \mathbf{U}(r_{j}; r_{\mu+j}, \dots, r_{\mu+\nu}), \end{split}$$

ayant lieu pour chaque  $\mu$ ,  $\nu$  et  $j \le \mu$ , on peut établir que la suite (5) satisfait aux inégalités  $U_{\mu+\nu} \le U_{\mu}U_{\nu} \qquad \text{pour } \mu \text{ et } \nu = 1, 2, \dots$ 

d'où il résulte (1) que

II. La suite  $\sqrt[n]{U_n}$  tend quel que soit E vers une limite finie u(E).

3. Soient x un point variable dans l'ensemble E et  $p_1, p_2, ..., p_n, n$  points

<sup>(1)</sup> F. Leja, Bull. de l'Acad. Polon., Cracovie, 1936, séance de janvier, p. 1-71.
C. R., 1936, 1st Semestre. (T. 202, No 10.)

57

quelconques de l'espace S. Considérons le produit

$$U(x; p_1, \ldots, p_n) = \prod_{k=1}^n \rho(x, p_k)$$

et soit

(6) 
$$T_n = \min_{\{p_1 \in \mathbb{R}\}} \max_{\{x \in \mathbb{R}\}} U(x; p_1, \ldots, p_n)$$

la borne inférieure du  $\max_{(x \in E)} U(x; p_1, \ldots, p_n)$  lorsque les points  $p_1, \ldots, p_n$  parcourent S. On démontre facilement que, quels que soient  $\mu$  et  $\nu = 1, 2, \ldots$ , on a  $T_{n+\nu} \le T_n T_{\nu}$  et que par conséquent :

III. La suite  $\sqrt[n]{T_n}$  tend quel que soit E vers une limite finie t(E).

4. Observons que les fonctions d'ensemble t(E), u(E) et v(E) sont monotones; elles ne décroissent pas si E croît. Dans certains cas particuliers elles jouent un rôle important dans l'analyse. Par exemple, si S est le plan et 1° si  $\rho(p, q)$  désigne la distance cartésienne entre p et q, v(E) est, par définition, le diamètre transfini de l'ensemble E; dans ce cas on a, quel que soit E(i),

(7) 
$$t(\mathbf{E}) = u(\mathbf{E}) = \varrho(\mathbf{E}).$$

 $2^{\circ}$  si  $\rho(p, q)$  désigne l'aire du triangle des sommets O, p et q, O étant un point fixe, u(E) est dit l'écart de l'ensemble E par rapport à O et joue un rôle dans la théorie de polynomes homogènes (2).

Observons encore que l'égalité (7) n'a pas toujours lieu. Néanmoins on peut prouver que, quel que soit l'espace S et la fonction  $\varphi(p, q)$ , on a

$$t(\mathbf{E}) \leq u(\mathbf{E}) = v(\mathbf{E}).$$

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur les algébroïdes entières d'ordre φ admettant des angles de divergence π/ρ. Note de M. Armand Rauch, présentée par M. Gaston Julia.

Soit u(z) une fonction algébroïde entière définie par

$$U(z, \mu) = u^{\nu} + \Lambda_{\nu-1}(z)u^{\nu-1} + \Lambda_{\nu-2}(z)u^{\nu-2} + \dots + \Lambda_0(z) = 0.$$

<sup>(1)</sup> M. FEKETE, loc. cit.; F. LEJA, Bull. de l'Acad. Polon., Cracovie, 1933, p. 281-289.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 197, 1933, p. 21-22.

Supposons u(z) d'ordre  $\rho > 1/2$  et admettant  $|\arg z| \le \pi/2\rho$  comme angle de divergence bordé d'angles de convergence pour

$$\mathfrak{J}(u,\varphi,k) = \int_{1}^{\infty} \sum_{1}^{\infty} \log |u_{q}(re^{i\varphi})| \frac{dr}{r^{k+1}} \qquad (k = \rho),$$

où  $u_q(q=1, 2, ..., \nu)$  sont les  $\nu$  branches de u(z). On a les résultats suivants :

$$(\mathbf{A}) \qquad \lim_{k \to 0} \frac{\int_{1}^{\infty} \sum_{1}^{\gamma} \log |u_{\eta}(re^{i\varphi})| \frac{dr}{r^{k+1}}}{\int_{1}^{\infty} \sum_{1}^{\gamma} \log |u_{\eta}(r)| |\frac{dr}{r^{k+1}}} = \cos \rho \varphi \qquad \left(-\frac{\pi}{2\rho} \le \varphi \le \frac{\pi}{2\rho}\right),$$

$$(B) \frac{\sum_{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \frac{d\theta}{r_{n}^{k}(e^{i\theta})}}{\int_{1}^{\infty} \sum_{1}^{2\pi} \frac{d\theta}{\log |u_{q}(r)|} \frac{dr}{r_{k+1}^{k+1}}} \leq \frac{\rho}{2\pi \cos \rho \varepsilon} \qquad (o < \varepsilon < \varepsilon_{0}),$$

(C) 
$$\frac{\sum_{2\gamma} \frac{1}{r_n^k(x)}}{\int_1^{\infty} \sum_{k=0}^{\gamma} \frac{1}{\log ||\tilde{u}_q(r)||} \frac{dr}{r^{k+1}}} \leq \frac{\rho}{2\pi \cos \rho \varepsilon} \qquad (0 < \varepsilon < \varepsilon_0),$$

sauf pour un ensemble possible de valeurs x de mesure linéaire nulle.

 $\sum_{z\in z}$  est étendue aux modules des racines  $r_n(a)$  de u(z)=a situées dans chacun des angles d'ouverture 2z et de bissectrices respectives  $\pm \pi/2z$ . Les premières parties de (B) et (C) sont vraies pour tout  $\varepsilon > 0$ , les secondes pour tout  $\varepsilon$  assez-petit.

 $\Sigma'$  étant étendue aux racines u(z) = x d'un secteur  $|\varphi| < \pi/2\varphi$ ,  $|z| \ge 1$ , on a

(D) 
$$\lim_{k=\rho} \frac{\sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r_{vl}^{k}(x)}}{\int_{1}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{\log |u_{d}(r)|} \frac{dr}{r^{k+1}}} = 0,$$

sauf pour un ensemble possible de valeurs x de mesure linéaire nulle.

Il en est de même si Y s'étend aux racines des angles de convergence des

bords. Par conséquent les directions  $\pm \pi/2\rho$  sont des directions de Borel pour u(z).

Pour la démonstration on procède comme pour les fonctions entières ('), en appliquant des théorèmes de M. Valiron. Dans le cas présent ils deviennent

$$\begin{split} \int_{\Gamma}^{\infty} \log |\operatorname{U}(re^{i\theta_0},x)| \frac{dr}{r^{k+1}} \sin k(\varphi_4 - \varphi_2) + \frac{2\pi}{k} \sum_{\widehat{\varphi_1 - \varphi_2}} \frac{\widehat{\delta}_n(x)}{r_n^k(u = x)} \\ &= \operatorname{C}(\varphi_0,\varphi_{1,1},\varphi_2) + \int_{4}^{\infty} \log |\operatorname{U}(re^{i\theta_4},x)| \frac{dr}{r^{k+1}} \sin k(\varphi_0 - \varphi_2) \\ &+ \int_{4}^{\infty} \log |\operatorname{U}(re^{i\theta_4},x)| \frac{dr}{r^{k+1}} \sin k(\widehat{\varphi}_4 - \varphi_0) \quad (^2), \\ \varphi_2 &< \varphi_0 < \varphi_1, \qquad \varphi_4 - \varphi_2 < \frac{\pi}{k} < \frac{\pi}{\rho}, \end{split}$$

où  $\Sigma$  est étendue aux modules  $r_n(x)$  et aux arguments  $\omega_n(x)$  des racines de u(z) = x du secteur  $\varphi_2 \leq \omega_n \leq \varphi_1, r_n \geq 1$  et où

$$\delta_n = \sin k (\varphi_1 - \omega_n) \sin k (\varphi_0 - \varphi_2) \qquad \text{si} \quad \varphi_0 \le \omega_n \le \varphi_1,$$
  
$$\delta_n = \sin k (\omega_n - \varphi_2) \sin k (\varphi_1 - \varphi_0) \qquad \text{si} \quad \varphi_\varepsilon \le \omega_n \le \varphi_0,$$

d'où, comme

$$\begin{split} \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \log^{+}\mathbf{U}(z, e^{jx}) \left[ dz = \sum_{1}^{\gamma} \log^{+}\left[u_{q}(z)\right] \right] & (3), \\ \mathbf{J}(u, \varphi_{0}, k) \sin k(\varphi_{1} - \varphi_{2}) + \frac{2\pi}{k} \sum_{\widehat{\varphi_{1} - \varphi_{2}}} \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \frac{\delta_{n}(e^{i\theta})}{r_{n}^{k}(u = e^{i\theta})} d\theta \\ = \mathbf{J}(u, \varphi_{0}, k) \sin k(\varphi_{0} - \varphi_{2}) + \mathbf{J}(u, \varphi_{2}, k) \sin k(\varphi_{1} - \varphi_{0}) + \mathbf{O}(\mathbf{I}) & (2). \end{split}$$

(1) s'écrit encore

$$(2) \left[ J(u, \varphi_0, k) - J\left(\frac{1}{u - x}, \varphi_0, k\right) \right] \sin k(\varphi_1 - \varphi_2) + \frac{2\pi}{K} \sum_{\widehat{\varphi}_1 - \widehat{\varphi}_2} \frac{\widehat{\delta}_n(x)}{r_n^k(u = x)} = O(1)$$

$$+ \left[ J(u, \varphi_1, k) - J\left(\frac{1}{u - x}, \varphi_1, k\right) \right] \sin k(\varphi_0 - \varphi_2)$$

$$+ \left[ J(u, \varphi_2, k) - J\left(\frac{1}{u - x}, \varphi_2, k\right) \right] \sin k(\varphi_1 - \varphi_0).$$

<sup>(1)</sup> A. RAUCH, Comptes rendus, 201, 1935, p. 189-191. Un exposé paraîtra dans un autre Recueil.

<sup>(2)</sup> G. Valiron, Journal de Villat, 10, 1931, p. 457-480.

<sup>(3)</sup> G. VALIRON, Bull. Soc. math., 59, 1931, p. 17-39.

Or

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\sum_1^{\sqrt{2\pi}}\log\left|\frac{1}{u(re^{i\theta})-x}\right|d\theta\leq o[\log \mathrm{T}(r)] \quad (1), \qquad r\geq r(x),$$

sauf pour un ensemble possible de valeurs x de mesure linéaire nulle. En excluant ces x on voit que dans tout angle  $\varepsilon > 0$  il y a au moins une direction  $\varphi$  telle que pour tout  $\lambda > 0$ ,

$$J\left(\frac{1}{u-x},\,\phi,\,x\right)$$

converge. On peut donc toujours s'arranger pour que les termes  $J(1/(\bar{u}-x),\ldots)$  de (2) rentrent dans O(1).

HYDRODYNAMIQUE. — Dispersion de la chaleur par convection turbulente et mesure de la turbulence. Note (2) de MM. MICHEL LUNTZ et ANDRÉ JAPY, présentée par M. Henri Villat.

Une source de chaleur O, immobile et ponctuelle, se trouve dans un fluide en mouvement turbulent de vitesse moyenne U.

Soit Ox l'axe parallèle à U et Oy l'axe perpendiculaire; soit Q la chaleur fournie par la source exprimée en calories par seconde.

Toute cette chaleur est emportée par le fluide, la conductibilité thermique et le rayonnement étant supposés négligeables.

Si nous mesurons la température T le long d'une droite  $x = x_0$  en fonction de l'ordonnée y, nous obtenons, comme l'ont montré G. I. Taylor (3) et Schubauer (4), une courbe que l'on peut exprimer par la formule

$$(1)^{2} \qquad T(x_{0}, y) = T_{0}(x_{0}) e^{1-[\Lambda(x_{0})]^{2}y^{2}},$$

 $T(x_0, y)$  étant la température au point  $(x_0, y)$  et  $T_0(x_0)$  la température le long de la droite Ox. Quant au coefficient  $A(x_0)$  figurant dans l'exponentielle, Taylor a montré que dans le voisinage de la source, il peut être exprimé par la relation  $A(x_0) = B/x_0$ , B étant une constante.

La même relation est contenue à l'état implicite dans le travail théorique

<sup>(1)</sup> G. Valiron, Comptes rendus, 89, 1929, p. 824-826.

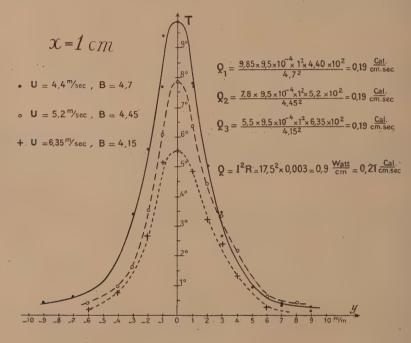
<sup>(1)</sup> Séance du 2 mars 1936.

<sup>(8)</sup> Proc. Roy. Soc., A, 151, 1935, p. 465 et suiv.

<sup>(\*)</sup> Rep. Nat. Adv. Ctec. Aero, Wash., no 524, 1935.

antérieur de Dedebant, Schereschewsky et Wehrlé ('). Cette constante B est donc égale, à un coefficient près, au rapport entre la vitesse moyenne U et la moyenne de la composante transversale de la vitesse de la fluctuation, et détermine par conséquent le caractère du mouvement turbulent.

Nous allons voir de quelle façon on peut transformer la formule (1) pour expliciter le coefficient  $T_0(x_0)$ .



Considérons le flux de chaleur traversant un plan  $x = x_0$ . Quelle que soit la valeur de  $x_0$ , le flux reste constant, car la chaleur ne se transmet que par convection, et ce flux est égal à Q, chaleur dissipée par la source.

Or nous avons, en supposant que la densité du fluide est  $\rho$  et sa chaleur spécifique à pression constante c,

$$\mathbf{Q} = \int \rho \, c \, \mathbf{U} \cdot \mathbf{T}(\mathbf{x}_0, \, \mathbf{y}) \, d\sigma,$$

l'intégration étant étendue à tout le plan  $x = x_0$ .

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 1571. Log File Comptes rendus, 198, 1934, p. 1571. Log File Comptes rendus, 198, 1984, p. 1571. Log File Comptes rendus, 1984, p. 1571. Log File Comptes

Posons  $d\sigma = \pi y^2 dy$ , on a alors

(2) 
$$Q = \pi T_0(x_0) \cdot \rho c U \int_{y=0}^{\infty} y^2 e^{-\frac{B^2}{C_0^2}y^2} dy = \frac{\pi \sqrt{\pi}}{4} \rho c \frac{U T_0(x_0) \cdot x_0^3}{B^3}.$$

La formule (1) devient alors

(1') Therefore 
$$T(x, y) = \frac{4}{\pi \sqrt{\pi} \rho c} \frac{QB^z}{Ux^z} e^{-\frac{B^2y^z}{x^2}}$$
.

Dans le cas de l'air, à température voisine de 15°, on aura, en exprimant toutes les grandeurs en unités C. G. S.,

$$T(x, y) = 2,38,10^3 \frac{QB^3}{Ux^3} e^{-\frac{B^2y^3}{x^2}}.$$

Lorsque la source de chaleur est rectiligne et disposée le long d'un axe Oz normal à Ox et Oy, on peut encore calculer la distribution de températures en partant du même principe.

On obtient, comme cas particulier, lorsque la source est de longueur infinie, et lorsqu'elle fournit Q calories par seconde et par centimètre, la formule suivante pour la distribution des températures

(3) 
$$T_{1}(x, y) = \frac{1}{\pi \rho c} \frac{QB^{2}}{U x^{2}} e^{-\frac{B^{2} y^{2}}{x^{2}}}.$$

Nous avons utilisé cette dernière formule pour la mesure du coefficient de turbulence B.

La source était constituée par un fil de platine de 9<sup>cm</sup> de long et 0<sup>mm</sup>,6 de diamètre. Ce fil, chauffé électriquement, était placé horizontalement dans une petite soufflerie à axe vertical et à assez grande turbulence. A la distance de 1<sup>cm</sup>, à la verticale de la source, se déplaçait la soudure d'un couple thermoélectrique.

Les courbes nous donnent les valeurs de la température mesurées à l'aide de ce couple en fonction de y et pour trois valeurs différentes de la vitesse U. On en déduit la valeur du coefficient B.

En calculant Q par la formule (3) on a obtenu trois valeurs égales, aux erreurs d'observations près, et égales aussi à la puissance Q, calculée en mesurant le courant du chauffage et la valeur de la résistance électrique.

Notre méthode permet ainsi de calculer le coefficient B par une seule mesure de température.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — Sur la permanence des tourbillons alternés dans un canal rectiligne. Note de M. Paul Schwarz, présentée par M. Henri Villat.

J'ai étudié (1) le mouvement oscillatoire fini des tourbillons alternés, à partir d'une position initiale quelconque par rapport aux parois d'un canal. Ce problème a été déjà posé par L. Rosenhead (2), qui a montré que la seule position d'équilibre de ces tourbillons est celle où leur ligne médiane coıncide avec l'axe du canal. Il nous semblerait alors naturel d'admettre, avec l'auteur cité, que les tourbillons placés n'importe où dans un canal, ont la tendance à occuper le milieu de celui-ci. Mais une telle supposition n'est pas exacte : comme je l'ai montré précédemment (loc. cit.) elle ne se vérifie que si les tourbillons ne sont pas trop écartés de leur position médiane d'équilibre. En fait les expériences ne peuvent confirmer l'existence de tels mouvements que partiellement, puisque la viscosité les amortirait avant même qu'ils n'aient pu décrire une période complète. C'est ce qui me détermine à examiner dans cette Note s'il est possible de concevoir un système de tourbillons alternés en état permanent, tout en supposant que celui-ci n'est pas au milieu du canal. Je fais pour cela la seule hypothèse, que les tourbillons ont sur les deux files A et B des intensités inégales +  $I_1$  et -  $I_2$  respectivement. Soient  $x = \pm \omega_1/2$  les parois du canal, h la largeur de la rue,  $z_0 + 2k\omega_3$  les coordonnées des tourbillons de la file A et  $z_0 + h + (2k' + 1)\omega_3$  celles de la file B, k et k' étant des nombres entiers. Dans ce cas, on peut écrire le potentiel complexe du système (3), en désignant par zo la valeur complexe conjuguée de zo:

$$f(z) = \frac{1}{2i\pi} \left[ I_4 \log \frac{\beta_4 \left(\frac{z-z_0}{2\omega_4}\right)}{\beta_2 \left(\frac{z+\overline{z_0}}{2\omega_1}\right)} + I_2 \log \frac{\beta_3 \left(\frac{z+z_0+h}{2\omega_4}\right)}{\beta_4 \left(\frac{z-\overline{z_0}-h}{2\omega_1}\right)} \right].$$

Appelant  $u_A$ ,  $v_A$ ,  $u_B$  et  $v_B$  les composantes des vitesses des files A et B

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 202, 1936, p. 629.

<sup>(2)</sup> Proceedings of the Cambridge Phil. Soc., 25, 1929, p. 277.

<sup>(3)</sup> Voir TANNERY-MOLK, Fonctions elliptiques, 4 vol., Paris.

et x = a l'axe de la rue, on a, par les méthodes habituelles,

$$\begin{pmatrix} u_{\Lambda} = u_{B} = 0, \\ 4\pi\omega_{4} \rho_{A} = -1_{4} \frac{S_{2}'\left(\frac{2\alpha - h}{2\omega_{1}}\right)}{S_{2}\left(\frac{2\alpha - h}{2\omega_{4}}\right)} + 1_{2} \left[ \frac{S_{4}'\left(\frac{h}{2\omega_{1}}\right)}{S_{4}\left(\frac{h}{2\omega_{1}}\right)} + \frac{S_{3}'\left(\frac{\alpha}{\omega_{1}}\right)}{S_{3}\left(\frac{\alpha}{\omega_{1}}\right)} \right],$$

$$\begin{pmatrix} 4\pi\omega_{4} \rho_{B} = V_{1} \\ S_{4}'\left(\frac{h}{2\omega_{4}}\right) & S_{3}'\left(\frac{\alpha}{\omega_{4}}\right) \\ S_{4}'\left(\frac{h}{2\omega_{4}}\right) & S_{3}'\left(\frac{\alpha}{\omega_{4}}\right) \end{pmatrix} + \frac{1_{2}}{S_{2}}\left(\frac{2\alpha + h}{2\omega_{4}}\right).$$

Pour que le système soit permanent, il faut que l'on ait  $c_A = c_B$  ou

(3) 
$$\gamma = \frac{l_2}{l_1} = \frac{\varphi(a, h)}{\varphi(-a, h)}$$

avec

(4) 
$$\varphi(a,h) = \frac{1}{2\omega_1} \left[ \frac{\Im_2' \left( \frac{2a-h}{2\omega_1} \right)}{\Im_2 \left( \frac{2a-h}{2\omega_1} \right)} - \frac{\Im_3' \left( \frac{a}{\omega_1} \right)}{\Im_3 \left( \frac{a}{\omega_1} \right)} + \frac{\Im_4' \left( \frac{h}{2\omega_1} \right)}{\Im_4 \left( \frac{h}{2\omega_1} \right)} \right]$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{p'(\omega_3 + \omega_1 - 2a) - p'(\omega_3 + h)}{p(\omega_3 + \omega_1 - 2a) - p(\omega_3 + h)}.$$

Or nous voyons, après quelques transformations faciles, que la dérivée

$$(4bis) \qquad \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi(a,h)}{\partial a} = p(\omega_2 + 2a) - p(\omega_1 + 2a - h) < -(e_1 - e_2)$$

est réelle, négative et continue pour toute valeur de a qui vérifie l'inégalité  $h-\omega_1 < 2a < \omega_1 - h\varphi(a,h)$  est donc une fonction décroissante de a. D'autre part, une transformation indiquée par Tannery-Molk (Fonct. ell., 3, p. 96-97) nous montre que  $\varphi(a,h)$  s'annule pour  $a=a^*$  donné par

(5) 
$$p'(2a^* + \omega_1 - h) = p'(\omega_3 + h),$$

ce qui montre que  $\varphi(a, h)$  est positif pour  $0 < a < a^*$  et négatif pour  $a^* < a$ , cette dernière quantité étant elle-même inférieure à  $(\omega, -h)/2$ .

On peut donc résumer la variation de  $\gamma$  en fonction de a par le schéma suivant :

Conclusion. — Lorsque  $a < a^*$ , l'existence d'un système de tourbillons alternés en état permanent, en position dissymétrique dans un canal, s'explique par l'hypothèse  $|I_2| \neq I_1$  très aisément. Le fait que  $|I_2|$  a été trouvée inférieure à  $I_1$  est un résultat physiquement naturel, puisque l'action amortissante des parois s'exerce précisément dans ce sens sur les tourbillons.

Mais la conclusion est toute différente lorsque  $a^* < a < (\omega_1 - h)/2$ . Je ne vois en effet aucun moyen expérimental de produire un système de tourbillons permanent dans cette position, puisqu'il s'agirait dans ce cas de produire deux files de tourbillons de même sens giratoire! A moins qu'on ne fasse une autre hypothèse sur ce sujet, j'en conclus que les tourbillons alternés permanents dans un canal ne peuvent exister lorsque  $a^* < a < (\omega_1 - h)/2$ .

A titre d'indication numérique, pour  $\omega_4 = 10$ ,  $\omega_3/i = 6.47$  et h = 3, on trouve  $a^* \approx 1.85$ .

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — Sur un problème de diffraction. Note de M. Jean Delsarte, présentée par M. Henri Villat.

Le problème général de la diffraction consiste à déterminer la solution d'une équation (ou d'un système d'équations) aux dérivées partielles, hyperbolique du second ordre, lorsque les coefficients de l'équation (ou du système) sont discontinus sur certaines surfaces, la solution étant assujettie à remplir certaines conditions de continuité à la traversée de ces surfaces.

Dans tous ces problèmes la fonction inconnue doit être déterminée dans tout l'espace, en étant naturellement régulière à l'infini.

Une difficulté spéciale se présente de ce chef : il est impossible de déterminer les solutions sinusoïdales par rapport au temps; c'est ainsi par exemple que, si l'on envisage l'équation des ondes sphériques, la vitesse de propagation prenant des valeurs distinctes  $V_1$  et  $V_2$  à l'intérieur et à l'extérieur d'une surface S, et si l'on cherche les solutions continues ainsi que toutes leurs dérivées premières à la traversée de S et qui soient de la forme  $u(x, y, z)e^{i\omega t}$ , on est conduit aux équations

$$\Delta u + \frac{\omega^2}{V_4^2} u \stackrel{\text{\tiny i. o.}}{=} o, \qquad \Delta u + \frac{\omega^2}{V_2^2} u \stackrel{\text{\tiny i. o.}}{=} o$$

à l'intérieur et à l'extérieur de S respectivement. Si l'on prend alors pour inconnue auxiliaire la valeur de u sur S, il est bien connu qu'on peut en déduire la valeur de cette fonction dans S (sauf pour des valeurs spéciales de  $\omega$ ), tandis que cette détermination présente une ambiguïté à l'extérieur de S, malgré les conditions de régularité à l'infini. Cette circonstance empêche de former les équations intégro-différentielles déterminant u sur S.

Il est donc indispensable de passer par le biais dn problème de Cauchy pour étudier ce genre de question; on se donnera donc dans tout l'espace la fonction inconnue, ainsi que sa dérivée première par rapport au temps à l'instant initial.

Dans ce qui suit nous traitons complètement le problème pour un des cas les plus simples : celui de l'équation des ondes sphériques, la surface diffractante étant un plan indéfini.

Ce plan sera pris pour plan  $y O z : V_1$  sera la vitesse de propagation pour x > 0,  $V_2$  sera la valeur de cette vitesse pour x < 0.

Désignons par u(y, z, t) la valeur de la fonction inconnue dans le plan diffractant; en résolvant le problème mixte à droite et à gauche de ce plan et en écrivant la continuité de la dérivée par rapport à x, de la solution, pour x = 0, on est conduit à l'équation intégrale suivante :

$$\mathcal{O}_1[u] + \mathcal{O}_2[u] \Longrightarrow \Lambda(y, z, t).$$

Le second membre A(y, z, t) ne dépend que des données de Cauchy dans tout l'espace; les opérateurs linéaires  $\mathcal{O}_1$  et  $\mathcal{O}_2$  sont définis par les formules suivantes :

$$\begin{split} \mathfrak{D}_{1}[u] &= \frac{1}{V_{4}} \left\{ u(y,z,t) - \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{t} \left[ \iint \int_{\Gamma_{yzz}^{1}} \frac{1}{(\tau - \theta)^{2}} \left( \frac{\partial^{2}}{\partial \eta^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial \zeta^{2}} \right) \right. \\ &\qquad \qquad \times u(\eta,\zeta,\theta) \, d\eta \, d\zeta \, d\theta \left. \right] \right\} d\tau, \\ \mathfrak{D}_{2}[u] &= \frac{1}{V_{2}} \left\{ u(y,z,t) - \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{t} \left[ \iint \int_{\Gamma_{yzz}^{2}} \frac{1}{(\tau - \theta)^{2}} \left( \frac{\partial^{2}}{\partial \eta^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial \zeta^{2}} \right) \right. \\ &\qquad \qquad \times u(\eta,\zeta,\theta) \, d\eta \, d\zeta \, d\theta \left. \right] \right\} d\tau, \end{split}$$

où les volumes d'intégration  $\Gamma_{vet}^{t}$  et  $\Gamma_{vet}^{2}$  sont des cônes de révolution limités par les surfaces

$$\theta = 0, \qquad (\tau_{\ell} - \gamma_{\ell})^{\frac{1}{2}} + (\zeta + |z|)^{\frac{1}{2}} - V_{1}^{2} (\theta - z)^{\frac{1}{2}} \cdot 0, \qquad \theta = z$$

et

$$\theta = 0, \quad (\eta - \gamma)^2 + (\zeta - z)^2 - V_2^2 (\theta - \tau)^2 = 0, \quad \theta = \tau$$

respectivement.

Cette équation s'intègre complètement, et en termes finis, par la formule

$$u\left(\gamma,\,\mathfrak{s},\,t\right) \equiv \frac{V_{1}^{2}V_{2}^{2}}{V_{2}^{2}-V_{1}^{2}}\{\,\mathcal{O}_{1}\!\left[\mathbf{A}\right]\,-\mathcal{O}_{2}\!\left[\mathbf{A}\right]\,\};$$

de sorte que la question est entièrement résolue dans le cas particulier examiné. La démonstration de ce résultat paraîtra dans un autre Recueil; elle suppose que u(y, z, t) possède des dérivées jusqu'au quatrième ordre. On pourrait sans doute se passer de cette condition.

ÉLECTRICITÉ. — Sur un générateur produisant des oscillations sinusoïdales, d'amplitude constante, sur une gamme de fréquences très étendue. Note (¹) de MM. ALEXANDRE-MARCEL MONNIER et JOSEPH BAZIN, présentée par M. Paul Janet.

Soit (fig. 1) un pont constitué par des résistances et des capacités telles que les constantes de temps  $r_1C_1$  et  $r_2C_2$  soient inégales. La résistance diagonale R est petite vis-à-vis des résistances  $r_1$  et  $r_2$ . Si un courant i circule dans R, la différence de potentiel e, aux sommets A et B du pont, s'exprime par l'équation

(1) 
$$\begin{cases} \frac{d^2v}{dt^2} + \frac{2B}{T}\frac{dv}{dt} + \frac{B^2 - 1}{T^2}v = \frac{2R}{T}\frac{di}{dt}, \\ B = \frac{K + 1}{K - 1}, \quad T = \frac{2Kr_1C_1}{K - 1}, \quad K = \frac{r_2C_2}{r_1C_1}. \end{cases}$$

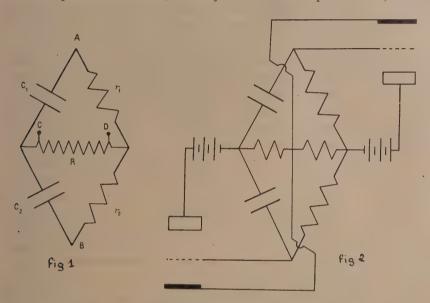
Cette équation, dont la caractéristique a toujours ses racines réelles, est analogue à celle qui régit le courant dans un circuit couplé par induction à un circuit générateur et comprenant inductance, capacité et résistance choisies de manière que l'amortissement soit supérieur à l'amortissement critique.

Le calcul et l'expérience justifient cette analogie. Ce circuit permet de

<sup>(1)</sup> Séance du 2 mars 1936.

mettre en évidence un phénomène comparable à une résonance ('); l'amplitude de la différence de potentiel v passe par un maximum pour une valeur déterminée de la fréquence du courant i circulant dans R.

L'analogie se poursuit plus loin. L'entretien d'oscillations dans ce circuit est possible. Il suffit, au moyen de tubes amplificateurs, de faire



circuler dans R un courant i proportionnel à c (soit i = Sc). Une résistance négative est ainsi introduite dans le circuit, car l'équation (1) s'écrit alors

(2) 
$$\frac{d^2v}{dt^2} + 2\left(\frac{B - RS}{T}\right)\frac{dv}{dt} + \frac{B^2 - 1}{T^2}v = 0.$$

Des oscillations peuvent être entretenues si la valeur de la résistance de R est comprise entre B/S et  $(B + \sqrt{B^2 - 1})/S$ . Lorsque R est voisine de sa valeur minima B/S la fréquence a pour expression  $f = \sqrt{B^2 - 1}/2\pi T$ .

Ce raisonnement montre l'étroite parenté qui existe entre ce type d'os-

<sup>(4)</sup> Rappelons que ce circuit a déjà été proposé par l'un de nous (A.-M. Monnier, L'excitation électrique des tissus. Essai d'interprétation physique, 1934, Paris, p. 94) comme modèle de l'excitation électrique des nerfs et des muscles. L'excitation par des courants variables dans le temps met en effet en lumière un phénomène qui ressemble beaucoup à une résonance (para-résonance).

cillateur et les oscillateurs classiques. Mais, contrairement à ces derniers, il ne contient aucune inductance, et de plus la condition d'entretien ( $R \ge B/S$ ) ne dépend pas de la fréquence, pourvu que le rapport K des constantes de temps soit invariable. Cette dernière propriété a pour avantage de rendre l'amplitude des oscillations indépendante des variations de la fréquence.

Schéma de réalisation (fig. 2). — Les courants de plaque de deux triodes circulent en sens opposé respectivement dans les deux moitiés de la résistance R. D'autre part, les grilles de ces triodes sont réunies aux extrémités A et B du pont. Si S représente la pente des caractéristiques de plaque, le courant i dans R est évidemment égal à Sv, ce qui est la condition cherchée. La valeur minima de la résistance R compatible avec l'entretien est inversement proportionnelle à S('). En intercalant des résistances dans les circuits de plaque, on peut disposer d'une différence de potentiel alternative aux extrémités de celles-ci.

Si l'on dispose de plusieurs jeux de capacités qui, prises deux à deux sont dans un rapport constant, la variation simultanée des résistances  $r_4$  et  $r_2$  permet d'obtenir plusieurs gammes de fréquences sans qu'il soit nécessaire de modifier la résistance R qui conditionne l'entretien. Au moyen de capacités et de résistances d'ordres de grandeur faciles à réaliser, nous avons obtenu des oscillations parfaitement sinusoïdales, d'amplitude remarquablement constante et dont la fréquence pouvait varier depuis plus de 30000 cycles par seconde à un cycle en au moins 30 secondes. Ce type d'oscillateur paraît donc être destiné aux applications nécessitant des courants dont la fréquence doit varier depuis des valeurs très basses jusqu'à des valeurs assez élevées, ce qui est le cas notamment des mesures de pararésonance des tissus vivants.

<sup>(1)</sup> On a, par conséquent, tout intérêt à accroître la pente S. Dans ce but, nous avons parfois utilisé un étage amplificateur intermédiaire, dont la description ne saurait trouver place ici. Cette adjonction n'introduit aucune complication du dispositif, au contraire, elle permet d'alimenter les plaques des tubes avec une seule batterie.

I. C'est un fait bien connu que les films métalliques d'une épaisseur très faible (de l'ordre de quelques mµ) ont une conductivité très inférieure à la conductivité normale du métal massif. Les propriétés de ces films, obtenus par exemple par pulvérisation cathodique sur une plaque de verre, dépendent beaucoup des conditions de la projection. Ainsi la couleur par transmission des films d'or peut-être bleue, rougeàtre, verte, alors que les conditions de pulvérisation ne dissèrent pas beaucoup.

Les propriétés électriques des films de différentes couleurs diffèrent elles aussi. Seuls les films de couleur verte peuvent être considérés comme des couches d'or normal (2).

En effet, la chaîne

(1) income that the for massif/film vert d'or/eau/or massif

est une pile voltaïque de f. e. m. presque nulle (<0,005 volt). Au contraire, la chaîne

or massif/film bleu ou rougeatre d'or/eau/or massif

est une pile voltaïque dont la f. e. m. peut atteindre 0,6 volt.

C'est sculement par l'étude des films verts que l'on pourra espérer obtenir les propriétés normales des couches minces d'or.

En général, le manque de f. e. m. de la pile

métal massif/métal en film/eau/métal massif

nous rassurera sur la normalité du métal en film, même si ce film est si mince qu'aucune coloration par transparence n'est encore observable.

II. Sur une plaque de verre V,  $3-o^{cm^2}$ , 8, épaisseur  $o^{cm}$ , 1 (voir figure) on dépose un film mince d'or vert S (épaisseur quelques  $m\mu$ ) et deux électrodes  $X_1 E_1$ ,  $X_2 E_2$  d'or massif (épaisseur à pèu près  $1 \mu$ ).

Selon l'hypothèse de Perucca (3) la couche S doit sa conductivité

(2) L. HOULLEVIGUE, Journ. de Phys., 4, 1907, p. 596.

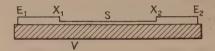
<sup>(1)</sup> Séance du 17 février 1936.

<sup>(3)</sup> E. Perucca, Ann. der Phys., 4, 1930, p. 252; Nuovo Cimento, 7, 1930, p. 50; Nuovo Cimento, 11, 1934, p. 131.

anormale à une concentration  $C_1$  d'électrons de conduction inférieure à la concentration  $C_2$  du métal massif.  $C_1/C_2$  peut se réduire à moins de 10 °.

La chaîne de la figure doit alors se comporter comme une pile thermoélectrique, le métal S, plus pauvre en électrons étant thermoélectriquement négatif. L'ancienne théorie de Drude et la théorie de Sommerfeld de la conduction métallique conduisent toutes deux à cette conclusion qualitative. La relation entre la f. e. m. thermoélectrique et la température est cependant différente dans les deux théories.

On pouvait chauffer l'une des soudures X, X2 jusqu'à 70° C. environ,



tandis que l'autre soudure était à 20°C. Étant donné la grande résistance intérieure de la pile (jusqu'à 10'°Ω) et la petitesse de la f. e. m., on a employé un électromètre à palette de nouvelle construction, selon les indications de M. Perucca; cet électromètre atteint même une sensibilité de 10<sup>-4</sup> volt par division avec une stabilité et une facilité d'emploi vraiment remarquables.

L'expérience a donné, pour une différence de température de 50°, une f. e. m. de la chaîne de la figure qui a varié entre 5.10° volts et 40.10° volts pour des couches S telles que leur résistance, mesurée entre deux côtés opposés d'un élément carré, était comprise entre 5.10° Ω et 10° Ω.

On a donc le résultat remarquable que deux conducteurs, or massif et or en film mince vert, sont voltaïquement équivalents, mais thermoélectriquement différents.

Ce résultat expérimental qui est apparemment très étrange s'explique immédiatement dans l'hypothèse de M. Perucca : films minces et métal massif dans la pile voltaïque (') ont la même couche superficielle pauvre d'électrons: leur comportement voltaïque est le même au contact de l'eau. Dans le phénomène thermoélectrique la concentration intérieure en électrons qui n'est pas la même dans le film et dans le métal massif entre en jeu et donne l'effet thermoélectrique observé.

ÉLECTRONIQUE. — Sur l'interaction entre protons et neutrons.

Note (1) de M. G. Wataghin.

Plusieurs auteurs (2) considèrent l'action mutuelle entre les protons et les neutrons comme due à l'interaction (de Fermi) entre les particules lourdes (proton-neutron) et les particules légères. Dans une Note récente j'ai fait voir qu'il est possible de déduire l'expression relativiste des forces d'échange entre protons et neutrons à partir des équations relativistes de la particule lourde (3).

Il existe une incertitude entre les différentes formes que l'on peut donner à l'interaction de Fermi. Par exemple au lieu des fonctions  $\psi$  et  $\phi$  qui représentent les électrons et les neutrinos, on peut introduire les dérivées de ces fonctions.

Remarquons ensuite que pour aboutir à la forme d'interaction de Majorana, il faut modifier l'opérateur de Fermi de manière à ce qu'il agisse sur les coordonnées de spin. Cette dépendance des forces de l'état du spin a été étudiée par M. Weizsäcker, lequel a déduit les lois de Heisenberg et de Majorana à partir de l'interaction de Fermi.

La loi des forces de Majorana pour deux particules de masses différentes n'est pas invariante (\*). Cette difficulté disparaît quand on considère la loi précise des forces entre les protons et les neutrons donnée par les équations relativistes des particules et des champs et par la loi d'interaction aussi relativiste. Par conséquence la loi de Heisenberg-Majorana doit être substituée par une loi invariante. L'expression de cette loi, qui sera publiée ailleurs, dépend de la forme de l'interaction de Fermi.

Les équations (5) que j'ai proposées pour les particules lourdes semblent représenter une bonne approximation pour les protons et les neutrons à condition qu'on élimine par un artifice convenable des résultats diver-

<sup>(1)</sup> Séance du 17 février 1936.

<sup>(2) 1.</sup> Tamm, Nature, 133, 1934, p. 981; D. Irsanenko, Nature, 133, 1935, p. 981; W. Heisenberg, Zeeman Verhandelingen, 1935, p. 108; G. Wataghin, Ricerca Scientifica, 2, 1935, p. 263.

<sup>(3)</sup> Ricerca Scientistica, 2, 1935, p. 263; R. Lincei, 21, 1935, p. 703.

<sup>(\*)</sup> G. Breit et E. Wigner, Phys. Rev., 48, 1935, p. 918.

<sup>(\*)</sup> R. Acc. Lincei, 21, 1935, p. 703.

gents relatifs à l'énergie propre (par exemple en introduisant une limite supérieure pour les énergies). J'ai indiqué une méthode générale pour borner les interactions d'une manière relativistiquement invariante ('), qui s'applique à tout problème d'énergie propre. Dans le cas d'interaction entre l'électron et le champ de radiation, la méthode consiste à réduire l'interaction entre les photons et l'électron ponctuel d'une manière qui dépend de la vitesse de l'électron. Pour un électron à repos, c'est l'interaction avec les photons qui ont une fréquence supérieure à une fréquence limite qui doit être coupée ou réduite. Pour un électron en mouvement l'interaction s'annule pour des photons dont la fréquence, mesurée par rapport au système Lorentzien pour lequel l'électron est immobile, est supérieure à la même limite,

Récemment M. Wick a montré (par un calcul analogue à celui de l'énergie propre), qu'une partie du moment magnétique des protons peut être attribué à l'interaction du proton avec le champ des électrons et des neutrinos. Il nous semble que les termes en  $\varepsilon^{kl} \partial A_l / \partial x_k$  des équations citées du proton-neutron représentent justement le résultat de cette interaction. De la même manière on peut penser que le terme  $\alpha_* M c^2$  dans les mêmes équations représente l'énergie propre d'une particule lourde qui prend origine par le méçanisme analogue de l'interaction avec les particules légères et avec le champ électromagnétique. La grande masse du protonneutron est due principalement à l'interaction avec le champ des particules légères.

C'est justement ce point de vue qui nous fait aussi comprendre pourquoi il doit exister une différence de masse entre le proton et le neutron, due à la différente charge et par suite à la différente loi d'interaction. Pour en tenir compte il est facile de modifier l'opérateur hamiltonien de la particule lourde en introduisant deux masses différentes  $M_P$  et  $M_N$  pour le proton et pour le neutron. Il suffit de définir la matrice  $\alpha_A$  de la manière suivante :

$$\alpha_{k} \stackrel{\cdot}{=} \begin{pmatrix} \alpha'_{k} & 0 \\ 0 & -\eta \alpha'_{k} \end{pmatrix},$$

où α'<sub>4</sub> est la matrice ordinaire de Dirac à 4 lignes et colonnes et

$$\eta = \frac{M_N}{M_P} \cdot$$

<sup>(1)</sup> Zeits. f. Phys., 88, 1934, p. 92; 92, 1934, p. 547.

J'ai introduit le signe moins devant η pour obtenir pour le neutron le moment magnétique — 2 magnétons nucléaires de signe opposé à celui du proton.

PHOTOGRAPHIE. — De l'influence de la température sur la sensibilité des émulsions photographiques rapides. Note (1) de M. MAURICE ROULLEAU, présentée par M. Charles Fabry.

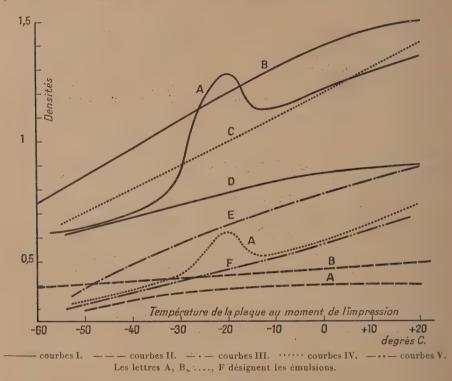
En vue d'applications à la photographie aérienne, nous avons étudié l'influence de la température sur la sensibilité d'émulsions photographiques, sur plaques, de différents types commerciaux : émulsions ordinaires, orthochromatiques, panchromatiques, sensibilisées pour l'infrarouge. Ces émulsions étaient suffisamment sensibles pour être utilisables pour la prise de vue aérienne.

Les impressions ont été faites en s'approchant aussi près que possible des conditions d'utilisation pratiques, avec un sensitomètre à temps de pose constant établi spécialement pour cette recherche. La source de lumière était une lampe à ruban de tungstène, ruban dont on formait l'image très agrandie dans le plan d'un écran sensitométrique, l'image de ce dernier étant projetée par un objectif sur la plaque à étudier. La source, non filtrée, était à une température de couleur de 2360° K. et donnait sur la plaque des éclairements variant de 500 lux à 1/10 lux. Différentes régions d'une même plaque étaient impressionnées tour à tour, à mesure qu'on abaissait la température. La plaque étant constamment à une température plus élevée que celle de l'enceinte où elle était placée, ne recevait aucune condensation d'eau. On ne peut donc pas attribuer la variation de sensibilité observée à des différences de teneur en eau de la gélatine. Chaque série d'impressions durant 6 à 8 heures, nous nous sommes astreint à différer le développement de 40 heures, au moins, après la dernière pose.

Nous avons observé entre + 20°C. et — 60°C. une diminution continuelle de la sensibilité (quelle que fût la définition adoptée pour la sensibilité). Cependant, pour une émulsion orthochromatique et pour une émulsion panchromatique, nous avons observé un maximum relatif aux environs de — 20°C. Ce maximum ne se manifestait plus si la lumière était filtrée par un filtre bleu (BG12 de Schott). Nous n'avons jamais observé que

<sup>(1)</sup> Séance du 24 février 1936.

l'allure du phénomène fût celle que, dans un domaine d'éclairement, il est vrai, différant vraisemblement du nôtre, certains auteurs (¹) ont constatée (maximum de sensibilité vers — 25°C. et minimum vers + 50°C.).



La figure ci-dessus résume quelques-unes de nos mesures, qui portent actuellement sur une douzaine d'émulsions. Elle représente la densité optique obtenue, en fonction de la température, la lumination étant constante pour chacune des catégories de courbes suivantes:

De plus, les courbes caractéristiques sont, en général, peu déformées par la variation de température : elles ne subissent sensiblement qu'une

<sup>(1)</sup> Wallace, Astrophysical Journal, 28, 1908, p. 39-51; Luft, Photographische Korrespondenz, 69, 1933, p. 161-165.

translation, sauf toutefois dans la région de sous-exposition où, pour certaines émulsions, la pente de la courbe est plus faible que celle qui correspondrait à une simple translation. Cette dernière observation est en accord avec celle que certains auteurs (¹) ont notée pour des éclairements très faibles.

MAGNÉTOOPTIQUE. — Nouvelle détermination absolue du pouvoir rotatoire magnétique de l'eau. Note de MM. René de Mallemann, Pierre Gabiano et F. Suhner, présentée par M. Aimé Cotton.

Les pouvoirs rotatoires magnétiques, moléculaires et atomiques sont généralement calculés à partir de mesures relatives, l'eau étant prise comme corps de comparaison. Il importe donc de connaître aussi exactement que possible les constantes de Verdet de l'eau, pour plusieurs radiations. Pour la raie D les nombres indiqués par différents auteurs ne concordent pas à plus de 1 pour 100:

Auteurs		Arons.	Rodger et Watson.	Siertsema.
$10^2 \Lambda (\lambda = 589^m$	μ)	1',298	ι',3ιι	r',3o3

D'autre part, les dispersions sont rapportées aux raies du spectre solaire, qui sont d'un emploi peu commode en comparaison de celles du mercure dont l'utilisation est aujourd'hui courante dans les laboratoires.

Il nous a donc paru utile de déterminer directement la constante de Verdet de l'eau pour la raie verte du mercure, en utilisant la bobine de grande puissance que nous avions fait construire pour l'étude des vapeurs.

La grandeur des rotations obtenues en remplissant le tube d'eau permet de réduire l'intensité du courant et de faire des mesures d'une grande précision.

L'intensité étant voisine de 8 ampères, les rotations simples sont de l'ordre de 55° et les lectures concordent à 2 ou 3 centièmes de degré.

Le nombre de spires de la bobine étant exactement connu (après nouvelle vérification), il suffisait de mesurer l'intensité du courant, en mettant en série sur le circuit de la bobine un voltamètre à sulfate de cuivre.

Le mode opératoire était le suivant : on faisait passer le courant dans la bobine; le voltamètre étant d'abord hors circuit. Un premier opérateur

<sup>(1)</sup> Sheppard, Wightman et Quirk, Science et Industrie photographiques, 5, 1934. p. 209-213 et 241-244.

maintenait le courant constant en agissant sur un rhéostat tout en observant le spot d'un galvanomètre qui se déplaçait de 1<sup>mm</sup>, 5 pour une variation d'intensité de 1 centième d'ampère. Un deuxième observateur notait toutes les minutes les rotations de l'eau, puis, après un certain temps, mettait brusquement le voltamètre en circuit et déclenchait simultanément un chronomètre de précision. Il continuait ensuite à noter les rotations de minute en minute.

Au bout de 10 minutes 7 secondes, le voltamètre était mis hors circuit, et l'on continuait d'observer les rotations pendant quelque temps. La cathode était alors retirée, lavée, séchée et pesée.

Les expériences furent recommencées plusieurs fois, en inversant le sens du courant dans la bobine.

L'augmentation de poids de la cathode a été chaque fois de 15,6025 à moins de un dixième de milligrame près.

Nous pouvons donc donner la constante de Verdet avec une précision d'au moins un millième.

Constante de Verdet à 11°,5 :  $\Lambda = 1',543$  10<sup>-2</sup>  $\pm$  0,001; pour la raie verte,  $\lambda = 546^{\text{mip}}$ .

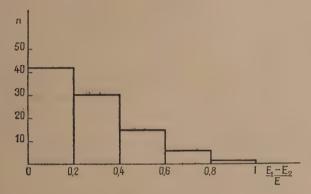
La mesure précise de la dispersion exige que l'on maintienne le courant constant d'une manière quasi-rigoureuse; pour obtenir une sensibilité supérieure à celle qui résultait du déplacement du spot, nous avons employé la méthode magnéto-optique. Une seconde bobine, plus courte, était montée sur le banc d'un polarimètre de précision Jobin-Yvon, et mise en série avec la grande bobine; un tube de 50°m, rempli de sulfure de carbone était disposé suivant l'axe de la petite bobine. On observait simultanément les plages dans les deux analyseurs, et l'on ne retenait que les mesures correspondant à une égalité parfaite. Dans ces conditions, la constance du courant était certainement assurée à quelques dix-millièmes près. Les résultats déduits d'un grand nombre de mesures sont indiqués dans le Tableau suivant :

λ en m μ.	Dispersion de l'eau.	Dispersion de CS2.
578	T.	, i j
546	$1,130 \pm 0,0005$	$1,1435 \pm 0,0005$
492	1,428' »	
436	1,8618 »	2,019 ±0,0005

Remarquons pour terminer que, si l'on rapporte à la raie D le nombre que nous avons mesuré pour la raie verte, en utilisant la dispersion connue et très faible des raies jaunes, on trouve  $\Lambda=1,312.10^{-2}$ , nombre pratiquement identique à celui de Rodger et Watson.

ATOMISTIQUE. — Déviation des rayons β sur des noyaux d'azote. Note (4) de M. Marcel Lecoin, présentée par M. Jean Perrin.

Au cours de l'étude du spectre continu  $\beta$  de différents radioéléments, plusieurs cas de déviations brusques de la trajectoire d'un rayon  $\beta$  dans l'azote ont été observés et mesurés dans les conditions suivantes : il n'a été tenu compte que des déviations supérieures à 10° afin d'éliminer les cas relativement fréquents de freinages progressifs d'un rayon  $\beta$ ; on mesure l'énergie  $E_1$  du rayon incident, l'énergie  $E_2$  du rayon dévié et l'on considère le rapport  $(E_1 - E_2)/E_1$  de la perte d'énergie à l'énergie initiale. 90 cas de réflexions semblables ont été mesurés sur 1km,500 de trajectoires  $\beta$ ; la figure représente la statistique du nombre n de rayons pour lequel le rapport  $(E_4 - E_2)/E_4$  est compris entre 0 et 0,2; 0,2 et 0,4, etc.;



l'énergie E, étant comprise entre 0,1 et 1,5.10° eV. On voit qu'il n'a été observé qu'un seul cas pour lequel la perte d'énergie à la suite d'un choc est très grande, semblable à celui signalé par M. L. Léprince-Ringuet (²), alors que M. Skobelzyn (³) indique, pour des rayons d'énergie comprise entre 1,5 et 3.10° eV, une probabilité vingt fois plus grande.

On peut, à partir de cette statistique, établir la section efficace du noyau d'azote pour chacun des points de la courbe, en tenant compte du fait que la probabilité pour un rayon d'être dévié est la même pour toutes les

<sup>(1)</sup> Séance du 24 février 1936.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 201, 1935, p. 712 et 1524.

<sup>(3)</sup> Nature, 137, 1936, 3458, p. 234.

directions de l'espace et que les cas observés correspondent seulement à environ 1/4 de l'angle solide total. Dans ces conditions, on trouve une section efficace d'environ 4.10<sup>-23</sup> cm² pour les chocs correspondant à une perte d'énergie faible et environ 1.10<sup>-24</sup> pour une perte d'énergie très grande. Les sections efficaces ainsi calculées sont considérablement plus élevées que ne le prévoit la théorie, comme celles calculées par L. Leprince-Ringuet et Skobetzyn.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — La position relative des niveaux de résonance pour la capture des neutrons par l'argent et par l'iode. Note (1) de MM. PIERRE PREISWERK et HANS von HALBAN jun., présentée par M. Jean Perrin.

Poursuivant nos recherches (2), nous avons cherché à déterminer expérimentalement la position relative des niveaux de résonance pour la formation de radio-argent (22 sec.) et radio-iode par capture de neutrons.

Les expériences ont été réalisées comme l'indique la figure 1. S est une source de neutrons (Rn + Be) entourée de paraffine,  $P_4$  à  $P_7$  sont des plaques de paraffine (de 3 à  $4^{mm}$  d'épaisseur chacune), Cd est un filtre en cadmium et Ind. un indicateur de neutrons lents (en I ou en Ag). A cause du filtre en Cd, l'indicateur n'est pas activé par des neutrons ayant l'énergie d'agitation thermique (kT) mais par des neutrons ayant l'énergie des niveaux de résonance supérieure à kT. En plaçant successivement un absorbant A (Ag[o-3 g/cm²]) ou I[3 g/cm²]) entre le filtre de Cd et  $P_7$ , puis entre  $P_7$  et  $P_6$ , etc., on obtient la variation de l'absorption en fonction de l'épaisseur de la couche de paraffine entre l'absorbant et le filtre de Cd.

Les courbes obtenues sont données par les figures 2 et 3.

On voit que la courbe 4, a une allure différente de celle des trois autres. Étudions d'abord dans quels cas on peut prévoir les différentes allures.

L'absorbant va évidemment atténuer la partie du spectre de neutrons correspondant à l'énergie de son niveau de résonance. Quand l'absorbant est placé immédiatement devant le filtre de Cd, l'absorption ne dépend que du degré de superposition des niveaux de résonance de l'indicateur et de l'absorbant. Dans tous les autres cas (absorbant entre les plaques), les neutrons doivent encore traverser de la paraffine avant d'atteindre l'indi-

<sup>(1)</sup> Séance du 17-février 1936.

<sup>(2)</sup> H. von Halban jun. et P. Preiswerk, Comptes rendus, 202, 1936, p. 133.

cateur; ils seront donc encore ralentis par chocs contre des protons et ils auront en arrivant à l'indicateur une énergie plus faible que celle qu'ils avaient au moment de leur passage à travers l'absorbant. La lacune faite par l'absorbant dans le spectre des neutrons est ainsi déplacée vers des énergies plus petites que celles correspondant au niveau de résonance de l'absorbant. On peut prévoir trois cas principaux : 1° les énergies des niveaux de résonance de l'absorbant  $(R_a)$  et de l'indicateur  $(R_{ind})$  sont égales,  $R_a = R_{ind}$ ;  $2^{\circ}$   $R_a > R_{ind}$ ;  $3^{\circ}$   $R_a < R_{ind}$ .

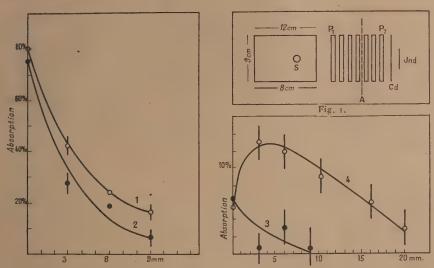


Fig. 2. — Épaisseur de la couche de paraffine Fig. 3. — Épaisseur de la couche de paraffine entre A et Cd. entre A et Cd.

1, absorbant Ag, indicateur Ag (22 sec.); 2, absorbant I, indicateur I; 3, absorbant Ag, indicateur I; 4, absorbant I, indicateur Ag (22 sec.).

Le premier cas est déjà connu. Fermi et Amaldi (') ont montré que si l'on emploie l'argent comme absorbant et comme indicateur, l'introduction de paraffine diminue considérablement l'absorption.

Dans le cas où  $R_a > R_{ind}$ , on doit s'attendre à une augmentation de l'absorption pour les premières couches de paraffine interposées entre A et Cd. Par contre, dans le cas ou  $R_{ind} < R_a$ , l'absorption doit toujours diminuer, lorsqu'on interpose de la paraffine entre A et Cd.

On voit que la courbe 4 (absorbant I, indicateur Ag) correspond à celle

<sup>(1)</sup> La Ricerca scientifica, 2, 1935, p. 544.

que l'on doit observer dans le cas  $R_a \gg \dot{R}_{\rm ind}$ , ce qui prouve que l'énergie du niveau de résonance de l'iode est supérieure à célle du niveau de résonance de celui des isotopes de l'argent qui forme, par capture d'un neutron, le radio-argent de période 22 secondes.

En combinant ce résultat avec le tableau des absorptions donné par Amaldi et Fermi ('), on peut indiquer pour les énergies des niveaux de résonance de quelques autres éléments l'ordre suivant:

$$Br > I > Ag > In \sim Rh \sim Ir$$
.

(Notons que l'iode est beaucoup moins sensible à une variation de température de la paraffine ralentissante que l'argent et le rhodium.) Quant aux valeurs absolues des énergies, il n'est pas encore possible de les indiquer. Signalons seulement que, pour tous ces corps, les niveaux de résonance sont encore dans une région du spectre des neutrons de vitesses supérieures à KT, où l'absorption pour le bore décroît déjà mais est encore appréciable. Il s'agirait donc, d'après une publication récente de D. Roaf (3), d'énergies au-dessous de 20000 eV.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude de la formation, en milieu dilué, des résines colloïdales obtenues par action du formol sur la résorcine. Note (3) de M. MAURICE ENGELDINGER, présentée par M. Marcel Delépine.

1. M. Dubrisay (\*) a montré qu'en présence d'un catalyseur acide ou alcalin, le formol réagit à froid sur la résorcine en donnant une résine de nature colloïdale. Lorsqu'on opère en solution concentrée, l'ensemble se prend en masse plus ou moins rapidement suivant la nature et la concentration du catalyseur utilisé. En solution étendue, lorsqu'on utilise un catalyseur acide, il se produit tout d'abord une solution colloïdale dont les particules grossissent progressivement et finissent par floculer; en milieu basique, on n'observe la formation d'aucun précipité. Nous nous sommes proposé de reprendre l'étude de la transformation en suivant par diverses mesures physico-chimiques la variation progressive des propriétés des

<sup>(1)</sup> La Ricerca Scientifica, 2, 1935, p. 344.

<sup>(2)</sup> Proc. Roy. Soc., 153, 1936, p. 568.

<sup>(3)</sup> Séance du 2 mars 1936.

<sup>(1)</sup> Revue générale des Matières plastiques, 3, 1927, p. 285 et 361.

mélanges réalisés. Dans cette Note, nous envisagerons les phénomènes qui se produisent en milieu très étendu et en présence de catalyseurs acides.

- 2. Nous avons suivi l'évolution de la suspension par la mesure de son pouvoir absorbant a, pour une radiation déterminée ( $\lambda = 400^{m\mu}$ ) au moyen d'un spectrophotomètre de Féry. A 5 cm3 d'un mélange à volumes égaux d'une solution de résorcine à 1 pour 100 et d'une solution de formol obtenue par dilution au 1/100° du formol commercial, on ajoute 20° d'une solution acide de nature et de concentration variables (température : 18°). Quel que soit l'acide utilisé, la courbe représentant le pouvoir absorbant a en fonction du temps t, confondue d'abord avec l'axe des abscisses, s'en écarte d'autant plus vite que la concentration en acide est plus forte, se relève, présente un point d'inflexion et tend ensuite vers une limite dont l'ordonnée croît avec la concentration en acide. Par des mesures interférométriques de l'indice de réfraction de la solution, nous avons constaté que la réaction débute dès le mélange des réactifs; la variation du pouvoir absorbant se manifeste seulement lorsque les produits de la réaction, qui apparaissent à l'état moléculaire, ont fourni des micelles de grosseur suffisante pour constituer une suspension dont le pouvoir absorbant, conformément à la loi de lord Rayleigh, croît avec la grosseur des particules, la floculation se produisant lorsque les dimensions des micelles ont atteint une certaine limite. Le phénomène étudié comprend donc : 1º la formation d'une solution colloïdale par condensation à l'état micellaire des molécules prenant naissance par action mutuelle des produits réagissant, 2º la floculation de cette solution sous l'influence de l'acide utilisé comme catalyseur.
- 3. Lorsque le pouvoir absorbant limite est atteint, la suspension devient instable et la floculation se produit sous l'influence de la moindre perturbation, notamment par agitation. Comme dans le cas des solutions colloïdales, on peut mesurer la durée de l'évolution de la suspension qui précède la floculation dans les conditions expérimentales réalisées, par le temps nécessaire pour que l'opacité limite soit atteinte ('). Ce temps diminue à mesure que croît la concentration en acide, c'est-à-dire à mesure que diminue le coefficient pH du mélange. Avec divers acides forts, on obtient des résultats analogues comme le montrent les nombres suivants donnant pour divers acides les durées de floculation  $\theta$  et le pouvoir absorbant limite A (graduation du spectrophotomètre) en fonction du pH:

<sup>(1)</sup> A. BOUTARIC et M. VUILLAUME, Comptes rendus, 172, 1912, p. 1295.

	ClH.			SO4	H2.			NO <sup>3</sup> H.		
рН	θ; .	A.	pH.		θ.	A.	pH.	θ.	1.	A.
-0,27	h m	98	-0,12		h m 2.20	96	-0,115	h m 2.00		88
-0,24	2.20	- 88	0,094		3.00	72	-0,10	2,20		68
-0,22	3.25	. 68	-0.085		3.40	62	-0.06	3.15		54
0614	4.25	38	-0,07		3.45	52	-0002	4.15		40
-0.08	6.00	30	0		5.10	39	0,07	6.80		24

Pour une même valeur de pH, la durée d'évolution des mélanges et le pouvoir absorbant limite varient avec la nature de l'anion, mais dans tous les cas, pour la composition en résorcine et formol utilisée, il n'y a production de résine qu'avec des pH faibles nécessitant l'emploi d'acides forts, on n'obtient aucun résultat avec les acides acétique et trichloracétique.

4. Pour une même solution d'acide chlorhydrique de concentration 3N, nous avons étudié comment se modifie la floculation lorsque, les proportions relatives de formol et de résorcine demeurant invariables, on fait croître dans le même rapport les quantités de résorcine et de formol.

La durée d'évolution diminue au fur et à mesure que croît la concentration des mélanges réagissant, en même temps qu'augmente le pouvoir absorbant limite; ce dernier varie d'ailleurs plus vite que la concentration des mélanges.

5. La quantité de formol demeurant invariable (2<sup>cm²</sup>, 5 de solution à 1 pour 100), nous avons étudié l'influence de la concentration de la solution de résorcine ajoutée à volumes égaux (2<sup>cm²</sup>, 5) en présence d'une même solution d'acide chlorhydrique (20<sup>cm²</sup> de solution 3,5 N). Le tableau suivant donne les durées θ d'évolution et le pouvoir absorbant limite A pour diverses concentrations C de la solution de résorcine :

C.	1.	· 2.	` 3.	4.	. 5.
θ	2h 40m	$^{\cdot}$ $2^h 30^m$	2h40m	2h 45m	2h 40m
A	74	78	. 70	~ 38	18

Les durées d'évolution varient peu, mais le pouvoir absorbant croît d'abord avec la concentration de la résorcine, passe par un maximum et diminue ensuite.

6. Quel que soit l'acide utilisé comme catalyseur, même en l'éliminant par dialyse dès que le mélange commence à se troubler, nous n'avons pas réussi à obtenir de suspension stable.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur l'oxalate ferrique.

Note de M. CLÉMENT DUVAL, présentée par M. Georges Urbain.

En 1926 M. Barlot (') a annoncé la découverte de l'oxalate ferrique. Cependant ce corps n'était pas nouveau et depuis plus de 20 ans on le considérait comme un ferrioxalate ferrique.

Ce corps répond à la formule Fe<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>)<sup>3</sup> + 4H<sup>2</sup>O quand il a été préparé dans l'obscurité la plus complète. Il est vert à l'état solide et en solution aqueuse, ce qui permet déjà de supposer qu'il n'est pas un sel ferrique simple. A froid, l'acide oxalique n'est pas précipité d'une solution aqueuse récente par l'ion calcium. Le spectre d'absorption de la solution s'identifie, toutes choses égales d'ailleurs, avec celui du ferrioxalate de potassium [Fe(C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>)<sup>3</sup>]K<sup>3</sup>; or la nature complexe de ce dernier sel ne fait plus de doute, puisqu'il a été dédoublé en ses isomères actifs (2). La solution verte du prétendu oxalate donne les précipités verts caractéristiques avec les sels du type lutéo dans la série du cobalt et du chrome. Soumise, dans le tube à robinets précédemment décrit (3), à un essai de migration d'ions, elle a fourni, en 1 heure, du fer dans chaque branche et de l'acide oxalique dans la branche anodique seulement (le diamètre des tubes est 4mm; l'intensité du courant est 17 milliampères et la différence de potentiel est 110 volts). Les mesures de conductibilité, effectuées en solution aqueuse, à 15°, confirment celles de Schäfer et Abegg (\*) et prouvent nettement l'existence de deux ions. Nous sommes donc tenté de conserver la formule du ferrioxalate ferrique [Fe(C2O4)3]Fe+4H2O, donnée par ces deux derniers auteurs en 1905.

Mais, ainsi que le constate M. Barlot, le sulfocyanure alcalin ne donne pas de coloration rouge avec la solution aqueuse. Si celle-ci est récente et très pure, le ferrocyanure de potassium ne produit qu'un louche. La formule précédente n'interprète pas ces faits.

J'ai alors supposé que le cathion fer n'est pas à l'état libre, mais fait partie d'un ion hydraté assez robuste pour résister à l'action du sulfo-

<sup>(1)</sup> Bulletin de la Société chimique, 4° série, 35, 1924, p. 1026.

<sup>(2)</sup> THOMAS, J. chem. Soc., 119, 1921, p. 1141 et Lowry, J. Soc. chem. Ind. Transactions, 42, 1923, p. 317.

<sup>(3)</sup> CL. DUVAL, Comptes rendus, 200, 1935, p. 2175.

<sup>(1)</sup> Z. anorg. allgem. Chem., 45, 1905, p. 319.

cyanure. Dans cette hypothèse, le corps s'écrirait [Fe(C2O4)3][Fe(H2O)4].

Pour le vérifier, j'ai soumis sa solution dans l'alcool absolu, à l'expérience de migration d'ions, pendant 4 heures, après avoir disposé dans les branches de l'appareil une solution alcoolique de chlorure de sodium. Un essai qualitatif, avec un réactif hygroscopique d'une grande sensibilité décrit dans une autre Note (¹), l'acide cobalto-triaquo-trichlorhydrique, permet déjà de déceler le passage d'eau dans la branche cathodique seulement.

Cependant cet essai est critiquable, car on sait que diverses substances sont capables de s'entourer d'un certain nombre de molécules d'eau, pendant le transport électrolytique. Remarquons que cette fois, le sulfocyanure donne une coloration rouge immédiate avec le contenu de la branche cathodique.

Dans un autre essai, ce contenu est partagé, après migration de 4 heures, en deux parties rigoureusement égales. Sur l'une des moitiés, on dose le fer par colorimétrie. L'autre partie est introduite dans un gazomètre décrit antérieurement (²). L'eau qui a été transportée dans le cathion complexe réagit alors sur un certain poids de carbure de calcium préalablement étalonné avec une solution hydroalcoolique de chlorure de sodium. Du volume d'acétylène dégagé, après corrections de température, de pression et de solubilité, on déduit le rapport Fe/H²O qu'on trouve égal à 1/3,91 dans le meilleur essai.

Nous pouvons donc admettre que l'eau de constitution a été dosée, que le corps étudié est le ferrioxalate de ferritétrahy drine et que l'ion ferrique est parfaitement dissimulé, vis-à-vis du sulfocyanure, dans le cathion  $[\operatorname{Fe}(H^2\operatorname{O})^4]$ .

CHIMIE MINÉRALE. — Équilibres entre les sulfates de cobalt III chloropentammine et leurs solutions sulfuriques. Note de MM. Liou Oui Tao et Wang Shih Mo, présentée par M. Georges Urbain.

Deux sulfates acides de cobaltichloropentammine ont été signalés : l'un contient 1<sup>mot</sup> d'acide pour 1<sup>mot</sup> de sel neutre (3); la composition de l'autre

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 934.

<sup>(2)</sup> Cl. Duval, Contribution à la chimie des cobaltiammines. Thèse, Paris, 1927, nº 1926, p. 69.

<sup>(3)</sup> MEYER et GRÖHLER, Zeitsch f. anorg. Chem., 155, 1946, p. 192.

n'est pas connue avec certitude. En effet Jorgensen (1) et Benrath (2) l'écrivent

$$80^{4}\bigg[\text{Co}\frac{\text{Cl}}{(\text{NH}^{3})^{5}}\bigg],\,3/\!4\text{SO+H+},$$

tandis que Biltz et Alefeld (3) le formulent

$$\mathrm{SO}^4 \bigg\lceil \mathrm{Co} \frac{\mathrm{Cl}^4}{(\mathrm{N}\,\mathrm{H}^3)^5} \bigg\rceil, \, t/2\, \mathrm{SO}^4 \mathrm{H}^2,$$

et que P. Job (\*) présère le représenter par

$${\rm SO^4} \bigg[ {\rm Co} \frac{{\rm Cl}}{({\rm N\,H^3})^3} \bigg], \, 2/3 \, {\rm SO^4\,H^2}. \label{eq:SO4}$$

Guidés par une remarque de cet auteur (5), nous avons tenté, en appliquant la méthode des restes, de décider entre ces trois formules.

Nous avons étudié systématiquement les équilibres de solubilité dans le système : sulfate chloropentammine, acide sulfurique, eau. Le dispositif expérimental et les méthodes d'analyse et de contrôle sont presque identiques à ceux que l'un de nous a utilisés précédemment (6). Cependant nous avons employé un thermostat à eau, réglé au dixième de degré et nous avons dosé le chlore, en même temps que l'acide sulfurique et le cobalt. L'établissement de l'équilibre paraissant très lent à température ordinaire, les mesures ont été faites à 35° et à 50°.

A ces deux températures et jusqu'à une teneur d'environ 1<sup>mol</sup>,5 d'acide par litre, la phase solide en équilibre avec les solutions saturées est constituée par le sulfate neutre. Mais, contrairement aux indications de Benrath, ce sel cristallise avec 2<sup>mol</sup> d'eau.

Les solutions contenant de 1<sup>mol</sup>, 8 à 5<sup>mol</sup> environ d'acide par litre, sont en équilibre avec un sel acide, dont la méthode des restes permet, sans ambiguïté, de déterminer la formule. Sur le graphique triangulaire habituel, nous avons obtenu sept droites, déterminées chacune par trois ou quatre points et qui sont parfaitement concourantes. Les coordonnées de leur

<sup>(1)</sup> J. f. prakt. Chem., 2e série, 18, 1878, p. 209.

<sup>(2)</sup> Zeitsch, f. anorg. Chem, 151, 1926, p. 343,

<sup>(3)</sup> Berichte d. chem. Ges., 39, 1906, p. 3371.

<sup>(4)</sup> Thèse, Paris, 1921, p. 124.

<sup>(5)</sup> PAUL PASCAL, Traité de Chimie minérale, 10, p. 779.

<sup>(6)</sup> Liou Oui Tao, Thèse, Lyon, 1929.

point de rencontre correspondent, à moins de 1 pour 100 près, à la formule

$$\mathrm{SO^4}\bigg[\mathrm{Co}\,\frac{\mathrm{Cl}}{(\mathrm{NH^3})^5}\bigg]\text{, 1/3SO^4H^2, 2H^2O.}$$

Aucune des trois formules proposées précédemment, ne correspond donc à la phase solide en équilibre avec les solutions, tout au moins dans la zone de températures utilisées.

Il faut d'ailleurs remarquer que nos mesures de solubilité sont en désaccord complet avec celles de Benrath; pour certains points, les deux valeurs sont entre elles dans le rapport de 1 à 10. Faute d'indication à ce sujet, il est permis de supposer que cet auteur n'a pas attendu l'établissement de l'équilibre; nous avons pu constater qu'il exigeait souvent plusieurs semaines.

En présence de solutions plus riches en acide, et jusqu'à 7<sup>mol</sup> par litre environ, c'est le sel monoacide qui se dépose. La composition de ce sel est d'ailleurs déterminée par le point de rencontre de trois droites, défini avec moins de précision que le précédent. Enfin, au delà de 7<sup>mol</sup> d'acide par litre, le sel solide paraît se décomposer et les mesures deviennent impossibles.

CHIMIE MINÉRALE. — Étude physicochimique de la neutralisation des solutions aqueuses des acides métaphosphimiques et diimidotriphosphorique.

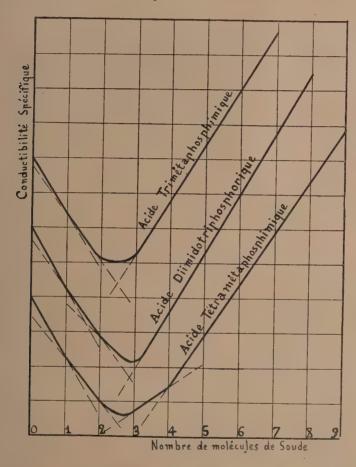
Note (1) de M. Armand Marie de Ficquelmont, présentée par M. Marcel Delépine.

Ayant décrit récemment une nouvelle méthode de préparation de l'acide diimidotriphosphorique P³N²O³H² (²), je me suis proposé de fixer la constitution de cet acide ainsi que celle des acides trimétaphosphimique P³N³O°H° et tétramétaphosphimique P⁴N³O³H³. J'ai cherché tout d'abord à préciser l'état d'ionisation de ces acides dans leurs solutions aqueuses diluées, en étudiant la variation de la conductibilité électrique de chaque solution pendant la neutralisation de l'acide. Les courbes du graphique ci-contre traduisent les résultats expérimentaux de cette étude. Elles correspondent aux variations de conductibilité spécifique observées

<sup>(1)</sup> Séance du 2 mars 1936.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 202, 1936, p. 423.

pour des solutions de concentration moléculaire N/3000 environ (1<sup>mol</sup> d'acide dans 3000 litres d'eau) en fonction du nombre de molécules de soude ajoutées à 1<sup>mol</sup> d'acide libre. Ces courbes ont été décalées verticalement afin de permettre leur comparaison.



En ajoutant progressivement de la soude à une solution N/3000 de chacun des acides étudiés on constate que la conductibilité de cette solution commence par diminuer et qu'elle passe par un minimum lorsque la quantité de soude ajoutée correspond à près de 3<sup>mol</sup> de soude pour 1<sup>mol</sup> d'acide. La diminution de conductibilité est due à la neutralisation d'ions H<sup>-</sup> par les ions OH<sup>-</sup> de la soude et au moment où la conductibité de chaque solu-

tion est minimum trois ions H<sup>+</sup> ont ainsi été neutralisés. Les acides considérés sont alors ionisés en ions trivalents, et chacun a trois fonctions acides, assez fortes, mais qui ne sont pas équivalentes. Les changements de direction observés sur chaque courbe, et qui correspondent à l'addition de 1 puis de 2<sup>mol</sup> de soude à 1<sup>mol</sup> d'acide, montrent en effet que l'ionisation s'effectue progressivement par l'intermédiaire d'ions monovalents et d'ions bivalents; en particulier la neutralisation de la troisième fonction acide des acides trimétaphosphimique et tétramétaphosphimique, qui paraît nettement plus faible que les deux premières, doit s'accompagner de l'ionisation, en ions trivalents, d'une partie importante des ions bivalents.

La courbe de l'acide tétramétaphosphimique présente en A une cassure qui correspondà l'addition de 4<sup>mol</sup> de soude à 1<sup>mol</sup> d'acide. L'acide tétramétaphosphimique possède donc une quatrième fonction acide, beaucoup plus faible que les trois premières, et l'ionisation des ions trivalents en ions tétravalents s'effectue en même temps que la neutralisation de cette fonction. Cette quatrième fonction a sensiblement la mème force que la deuxième fonction de l'acide orthophosphorique.

Après addition de 3<sup>mol</sup> de soude aux solutions des acides trimétaphosphimique et diimidotriphosphorique et de 4<sup>mol</sup> de soude à la solution d'acide tétramétaphosphimique, la conductibilité de ces solutions augmente proportionnellement aux nouvelles quantités de soude ajoutées, ainsi que le montre le graphique; ce qui indique qu'une partie, sinon la totalité des ions OH-apportés par la soude, restent maintenant libres en solution.

La présence, en solution, d'ions mono, bi, tri et tétravalents impliquerait l'existence des sels mono, bi, tri et tétramétalliques correspondants. Des sels des types P³N²O³H⁴M³, P³N³O°H³M³, P⁴N⁴O³H°M², P⁴N⁴O³H⁴M⁴ (M représentant un radical basique monovalent) ont été isolés, mais on ne connaît pas de sel d'aucun autre des types prévus, sans doute parce que les conditions favorables à leur préparation n'ont pas encore été réalisées. D'autre part, l'existence des combinaisons perargentiques P³N²O³H²Ag⁵, P³N³O⁵Ag° et P⁴N⁴O³Ag³ permet de supposer que les atomes d'hydrogène qui ne sont pas ionisés en solution diluée ont peut-être des fonctions acides très faibles, analogues à la troisième fonction acide de l'acide orthophosphorique. Mais il est aussi possible que les derniers atomes d'hydrogène soient fixés d'une manière très différente des autres dans l'édifice moléculaire et j'espère pouvoir apporter bientôt, par d'autres méthodes, des preuves en faveur de l'une ou l'autre de ces hypothèses.

EFFET RAMAN ET CHIMIE. — Effet Raman de sulfures organiques. Note de MM. PIERRE DONZELOT et MAURICE CHAIX, transmise par M. Robert Lespieau.

Après avoir déterminé (') les spectres Raman de corps du type C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>-X-C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>, où X=O, S, Se, Hg, CH<sup>2</sup>, HCOH, nous nous proposons de rechercher l'influence de la formation d'un troisième cycle, dans des corps de formule

(où 
$$X = O$$
 et  $S$ ).

D'autre part, en vue d'étudier quelques composés organiques du soufre, nous avons préparé les mono, di et trisulfures d'éthyle.

Le diphénylèneoxyde et le diphénylènesulfure, étant solides à la température ordinaire, ont été étudiés à l'état fondu.

Les notations adoptées pour fixer l'intensité relative des différentes raies sont les suivantes : (F), forte; (aF), assez forte; (m), moyenne; (f), assez faible; (ff), faible; (fff), très faible; (l), large. Remarquons que ces indications n'ont qu'une valeur approchée. Des déterminations correctes nécessiteraient le tracé de la courbe de sensibilité de la plaque même employée et un dépouillement au microphotomètre.

Diphénylènesulfure. — Ce corps a été préparé par action de l'amidure de sodium sur le diphénylsulfinone (2). Nous avons observé les raies: 210 (fff); 275 (fff); 407 (f); 493 (fff); 695 (f); 1019 (aF); 1063 (fff); 1128 (f); 1156 (fff); 1196 (fff); 1233 (f); 1303 (f); 1310 (aF); 1470 (m); 1533 (ff diffuse); 1592 (F).

Si nous comparons ces spectres aux déterminations faites respectivement sur le diphényloxyde et le diphénylsulfure (Note citée), nous observons un déplacement marqué des raies benzéniques : diphényloxyde : 1003, 1593; diphénylsulfure: 999, 1580; diphénylèneoxyde: 1007, 1630, et diphénylène-sulfure : 1019, 1592. Il existe deux raies au voisinage de 1000 dans un

<sup>(1)</sup> P. Donzelot et M. Chaix, Comptes rendus, 201, 1935, p. 501.

<sup>(\*)</sup> SCHOENBERG, Ber. d. chem. Ges., 56, 1923, p. 2275; COURTOT, CHAIX et NICOLAS, Comples rendus, 194, 1932, p. 1660.

certain nombre de dérivés substitués du benzène, dans le diphényloxyde et dans le diphénylsulfure; par contre, dans le diphénylèneoxyde et le diphénylènesulfure, nous n'avons observé qu'une raie.

Examinons maintenant les spectres des sulfures d'éthyle:

Diéthylsulfure:  $C^2H^3-S-C^2H^3$ . — Ce corps a été préparé par action du bromure d'éthyle sur une solution de sulfure de sodium cristallisé dans l'alcool méthylique. Nos résultats différent de ceux publiés jusqu'ici (¹) de quantités qui paraissent supérieures aux erreurs d'expériences : 303 (ff); 330 (ff); 377 (ff); 554 (f); 633 (m); 651 (m); 686 (ml); 970 (fl); 1014 (fff); 1042 (f) 1070 (ff); 1099 (f); 1155 (ff); 1344 (ff); 1423 (f); 1444 (f); 2906 (m); 2956 (m).

Diéthyldisulfure: C²H³—S—S—C²H³. — Si nous faisons réagir le bromure d'éthyle sur une solution alcoolique de polysulfures de sodium, obtenue en chauffant un atome-gramme de soufre pour une molécule-gramme de sulfure de sodium cristallisé, nous obtenons avec un rendement d'environ 70 pour 100 du diéthyldisulfure; il se forme également un peu de diéthylsulfure et de diéthyltrisulfure. On obtient les raies: 179 (fl); 507 (f); 522 (fff); 639 (m); 663 (f); 964 (fff); 1045 (fff); 1142 (f); 1187 (f); 1420 (ff); 1446 (ff); 2873 (m); 2923 (m).

La comparaison de ces trois spectres permet de rapporter à la liaison — C — S les fréquences voisines de 635 et 655, 960, 1045 et 1150. Quant à la liaison — S — S on peut lui rattacher la fréquence 179 dans le disulfure, laquelle se dédouble dans le trisulfure en 151 et 204, relativement intenses; et peut-être aussi une fréquence voisine de 500 (506 dans le disulfure, 479-494 dans le trisulfure).

CHIMIE ANALYTIQUE. — Réaction colorée du titane avec l'acide ascorbique et d'autres molécules contenant le groupement — C(OH) = C(OH). Note de M. Jean Ettori, présentée par M. Marcel Delépine.

L'aptitude des molécules énoliques à former avec certains métaux des complexes colorés s'exalte surtout dans le cas où les deux atomes de carbone unis par la liaison éthylénique sont tous deux porteurs d'un oxhydrile, c'est-à-dire dans le cas où la molécule contient le groupement

<sup>(1)</sup> Thatte et Ganesan, Nature, 127, 1931, p. 306; Thatte et Ganesan, Phil. Mag., 13, 1933, p. 51; Matossi et Aderhold, Zeit. f. Phys., 68, 1931, p. 683; Venkateswaren, Indian J. of Phys., 6, 1931, p. 51.

-C(OH) = C(OH) - qui pourrait se désigner par le vocable *ène-orthodiol*, par analogie avec la position ortho chez les dérivés bisubstitués du benzène.

Cette notion m'a suggéré de mettre l'un de ces ène-orthodiols, l'acide ascorbique, en présence non plus du fer ou du cuivre, mais du titane, élément qui fait dans le laboratoire de M. L.-C. Maillard l'objet de recherches auxquelles mon maître a bien voulu m'associer (1).

Il est remarquable que dans les quelques substances organiques connues pour donner avec les sels titaniques des colorations intenses, on retrouve souvent la structure ène-orthodiolique, que la molécule soit acyclique, comme dans l'acide dihydroxymaléique de Fenton ou cyclique comme dans le pyrocatéchol, le pyrogallol, l'acide gallique, le tannin. S'il y a ici un phénomène général répondant à quelque loi constitutionnelle, les autres ène-orthodiols doivent donner aussi avec le titane des réactions colorées.

Nous avons vérifié cette prévision pour l'acide l. ascorbique. Il faut dire toutefois que pour donner à la réaction toute son intensité, il convient d'observer certaines conditions, où le pH joue un rôle essentiel.

Si, par exemple, on prépare une solution renfermant dans 200 litres 1 molécule-gramme de sulfate titanique en présence d'un grand excès (20 molécules) d'acide ascorbique, et que cette solution soit maintenue riche en SO<sup>4</sup> H<sup>2</sup> pour éviter l'hydrolyse de (SO<sup>4</sup>)<sup>2</sup> Ti, on n'observe aucune coloration. On ajoute progressivement de la soude. Lorsque pH est remonté vers 3,0 on voit apparaître une coloration jaune d'abord légère, mais qui augmente rapidement et fortement par les additions de soude, passe par un maximum (brun rouge intense) vers pH 4,6 puis décroît rapidement et fortement jusque vers 5,2 sans toutefois s'annuler entièrement. En zône alcaline la nuance devient rose pàle. Des essais sont en cours pour rechercher si cette réaction pourrait être appliquée au dosage des traces de titane isolées par la méthode Maillard-Ettori.

Au contraire, si le sel titanique n'est pas en présence d'un grand excès d'acide ascorbique, la légère coloration jaune apparaît bien dès que le pH est assez remonté, et tend à s'accentuer, mais aussitôt intervient une précipitation d'hydroxyde titanique avec décoloration du liquide. Ici, la substance organique n'était pas en proportion convenable pour protéger le sel titanique contre la décomposition hydrolytique qu'il subit dès que le milieu n'est plus suffisamment acide.

Pour rechercher l'acide ascorbique dans les milieux naturels, il faut donc

<sup>(1)</sup> L.-C. MAILLARD et JEAN ETTORI. Comptes rendus, 202, 1936, p. 594.

se garder d'un excès de réactif, dont on emploiera seulement des traces. Dans un tube à essai on verse 10 cm² de jus de citron, 5 gouttes d'une solution acide de  $(SO^4)^2$  Ti renfermant par goutte 5  $\gamma$  de Ti, puis de la soude jusqu'à effet maximum. La coloration jaune orange paraît brun rouge suivant l'axe du tube.

La coloration est d'une stabilité remarquable: des tubes de jus de citron laissés depuis octobre (5 mois déjà) sans protection contre la luminosité du ciel algérien (lumière diffuse, non pas insolation directe) ne paraissent pas très altérés.

Si nous avons trouvé aisément la réaction avec l'acide ascorbique, nous n'avons pu l'obtenir avec l'acétylacétate d'éthyle, ni avec l'acide acétylacétique libéré de cet ester : la seule fonction énolique — C(OH) = CH — ne suffit donc pas.

La réaction se retrouve chez les diphénols ortho: outre le pyrocatéchol déjà connu, nous l'observons sur l'adrénaline et la dihydroxyphénylalanine; le gaïacol, où l'un des OH est méthylé, ne nous donne pas la réaction, la vanilline non plus. La réaction, connue déjà chez les triphénols comportant une structure ène-orthodiol (pyrogallol, acide gallique, tannin), nous a fait défaut chez les polyphénols non ortho: résorcinol, orcinol, phloroglucinol. S'il est vrai que l'hydroquinol donne une coloration rouge cramoisi, ce n'est que dans SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> très concentré, de même que le thymol: ces deux réactions n'ont rien de commun avec celle qui nous occupe. La réaction de l'acide salicylique ne paraît pas non plus comparable.

Avec l'acide ascorbique, les seuls corps actuellement connus, donnant une réaction du même type, sont : l'acide dihydroxymaléique, le pyrocatéchol, l'adrénaline, la dihydroxyphénylalanine, le pyrogallol, l'acide gallique, le tannin. Tous sans aucune exception sont des ène-orthodiols. La conclusion semble assez nette, et la formation du complexe titanique apparaît comme une propriété générale de la fonction ène-orthodiol. Sans attribuer à notre réaction une importance exagérée, peut-être pourrat-elle contribuer à la recherche de cette fonction en Chimie organique.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la synthèse de l'oxyde de Carlina. Note de M. RAYMOND PAUL, transmise par M. Robert Lespieau.

En 1905 Semmler isola de l'huile fournie par les racines de Carlina acaulis une substance à laquelle il attribua la formule brute C<sup>13</sup>H<sup>10</sup>O et

qu'il appela oxyde de Carlina (1). Les recherches du savant allemand et d'autres plus récentes dues à Gilman et ses collaborateurs (2) permettent vraisemblablement de considérer l'oxyde de Carlina comme le furyl-1-phényl-3-propyne-1

$$\begin{array}{ccc} CH--CH & & & \\ \parallel & \parallel & & \\ CH & C & -C \equiv C & -CH^2-C^6H^5. & & \\ O & & & \end{array}$$

La synthèse de ce corps, qui jusqu'ici paraît être le seul composé acétylénique rencontré à l'état naturel, a été abordée de la façon suivante :

Par condensation du furfural avec le bromure de phénylétyl-magnésium, on obtient avec un très bon rendement le furyl-1-phényl-3-propanol-1

C'est un liquide visqueux, incolore et à peu près dépourvu d'odeur, bouillant presque sans décomposition à 165-167° sous  $10^{mm}$  (D<sub>15</sub><sup>13</sup> = 1,102;  $n_0^{13}$  = 1,559.R.M trouvée:58,65).

Distillé sous la pression normale dans un courant d'azote, il perd 1<sup>mol</sup> d'eau en donnant le furyl-1-phényl-3-propène-1 (rendement 20 à 22 pour 100)

$$\begin{array}{ccc}
CH - CH \\
\parallel & \parallel \\
CH & C & -CH = CH - CH^2 - C^6 H^6.
\end{array}$$

Des essais de déshydratation sur alumine ou par l'anhydride phosphorique (en présence de pyridine sèche) n'ont pas donné de meilleurs résultats. Dans tous les cas il se forme une quantité importante de produits à point d'ébullition élevé.

Le furyl-1-phényl-3-propène-1, liquide doué d'une odeur aromatique très tenace, bout à 138-140° sous 10<sup>mm</sup>.  $D_{15}^{12} = 1,046$ ;  $n_0^{12} = 1,57944$ ; R. M. trouvée: 58,48.

<sup>(1)</sup> SEMMLER, Ber. deutsch. chem. Ges., 39, 1906, p. 726; SEMMLER et ASCHER, ibid., 42, 1909, p. 2355.

<sup>(2)</sup> GILMAN, VAN Ess et BURTENR, Am. Chem. Soc., 55, 1933, p. 3461.

Exposé à l'air en couche mince, il s'altère très rapidement en donnant un liquide brun, épais et possédant une odeur très fine.

En solution dans l'éther anhydre, il fixe énergiquement 1<sup>mol</sup> de brome; comme tous les bromures α-furyliques (¹), ce dibromure n'est stable qu'en solution éthérée. On l'a donc traité brut par la potasse alcoolique en observant les précautions indiquées par Moureu et ses collaborateurs pour la préparation du furylacétylène (²). Toutes ces opérations ont été faites dans un courant d'azote sec.

A partir de  $26^{\circ}$  de furylphénylpropène, on a obtenu ainsi  $3^{\circ}$  du dérivé acétylénique. C'est un liquide incolore, d'odeur forte et bouillant à 164- $166^{\circ}$  sous  $20^{\text{mm}}$  (point d'ébullition de l'oxyde de Carlina, 167- $168^{\circ}$  sous  $20^{\text{mm}}$ ). Cependant ses constantes ( $D_{45}^{17}=1,054$ ;  $n_{0}^{17}=1,573$ ) diffèrent légèrement de celles que Semmler assigne au produit naturel ( $D_{47}^{17}=1,066$ ;  $n_{0}=1,586$ ). Malheureusement la quantité de furylphénylpropyne dont nous disposions était si faible que nous n'avons pu pousser plus loin sa purification et déterminer si les différences observées étaient imputables à une impureté de notre produit ou bien à une structure différente decelle del'oxyde de Carlina.

GÉOLOGIE. — Le Quaternaire marin sur le littoral du Cap Saint-Vincent à l'estuaire du Sado. Note de M. Jacques Bourcart.

J'ai montré (3) que le Pliocène supérieur et le Quaternaire ancien du Nord Marocain se continuaient jusqu'au Cap Saint-Vincent; mais que les littoraux à ces deux époques se trouvaient, dans l'Algarve, au large de la côte actuelle.

A partir de Saint-Vincent, et jusqu'à l'embouchure du Sado, la côte actuelle est rectiligne à peu près Nord-Ouest, au curieux accident près du Cap Sines; elle domine un large plateau sous-marin très faiblement incliné. Elle est manifestement en fort recul.

Constituée essentiellement de Carbonifère, elle ne porte que quelques taches de Secondaire ou de Miocène et surtout d'importants affleurements de Pliocène supérieur (sables rouges à cailloux de quartz).

Le Quaternaire ancien y paraît manquer tout du long.

<sup>(1)</sup> ZANETTI, Ann. Chem. Soc., 49, 1927, p. 1066; MIRONESCO, Thèse, Paris.

<sup>(2)</sup> Moureu, Dufraisse et Johnson, Ann. de Chimie, 10e série, 7, 1927, p. 23.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 201, 1935, p. 1403.

M. Lautensach, qui vient de faire paraître une très importante monographie du Portugal (¹), indique dans sa carte morphologique (Pl. IV) que la région littorale est une plate-forme doucement inclinée vers la mer et le Sado, brusquement tronquée par l'érosion marine. Elle débute au Cap Saint-Vincent et va vers le Nord en s'effilant de plus en plus, passant à l'ouest de la Serra do Cercal et de la Serra do Grandola, puis elle disparaît sous les sédiments très récents de la Baie de Setubal (zone de subsidence du Sado). Pour l'auteur, cette surface d'érosion se prolonge dans tout l'Algarve et il la relie, par la vallée du Guadiana, au Campo de Beja et à tous les plateaux inclinés vers le Sado qui forment les pentes nord de la Serra do Algarve.

Il est possible de confronter les résultats de cette étude morphologique avec les faits stratigraphiques que j'ai observés au Cap Saint-Vincent et décrits dans la Note citée plus haut. Dans des calanques, creusées dans les calcaires secondaires par l'érosion karstique, puis ouvertes et déblayées par la mer, on observe le Pliocène supérieur recouvert par de la dune fossile quaternaire. La plate-forme d'érosion nivelle le tout, comme dans l'Algarve; elle porte çà et là un limon rouge, particulièrement riche en petits cailloux de quartz très bien roulés et en pisolites ferrugineux. Ce limon se trouve dans des conditions identiques au Cap d'Espichel, au Cap Razo (Cascais) et sur la presqu'île de Peniche.

Sa situation stratigraphique et morphologique est la même que celle des limons rouges moustièriens du Maroc. On peut, peut-être aussi, l'assimiler aux cailloutis fluviaux rouges entaillés en falaise par la mer à l'ouest de Ouarteira.

La plate-forme d'érosion qui, suivant M. Lautensach, constituerait la presque totalité du Portugal méridional, serait donc d'âge moustiérien. Cet auteur en excepte les sommets de la Serra orientale de l'Algarve (Serra do Caldeirao) qu'il parallélise avec la pénéplaine douro-galicienne (Pliocène supérieur?) et les parties plissées récemment (plis de couverture de l'Algarve, Serra do Monchique et écailles du Cercal et de Grandola).

J'ai déjà sommairement indiqué que je considérais comme très récent le soulèvement de la Serra do Algarve et qu'il est compensé par l'abaissement important qu'a subi toute la zone littorale de Saint-Vincent au Guadiana. J'en cherche la preuve dans le décapage presque total de la couverture pliocène de cette chaîne et dans la vigueur de l'érosion sur les

<sup>(1)</sup> H. LAUTENSACH, Petermanns Mitteilungen, Erganzungs-Heft 213, 1932, 187 pages.

pentes qui contraste avec l'abandon prématuré des alluvions dans la zone basse d'Alvor.

La flexure qui limite, vers la Serra, le synclinal de l'Algarve où sont conservés le Mézozoïque et le Tertiaire, est très récente. En effet, la constance extraordinaire de la granulométrie des sables limoneux du Pliocène supérieur, quelle que soit l'altitude du lambeau où on les observe, nous fait augurer qu'ils ont été charriés sur une surface très plane et qui ne s'est donc déformée qu'après leur dépôt.

La surface d'érosion moustiérienne tronque manifestement les collines de sables rouges pliocènes de la région espagnole d'Ayamonte, de l'autre côté du Guadiana. Elle disparaît sous les dépôts très récents des Marismas du golfe du Guadalquivir de la même façon qu'elle s'enfonce au Portugal sous ceux du golfe du Sado.

Je pense que le littoral chelléen du Portugal partait du Cap Saint-Vincent et qu'il se continuait ensuite en direction N 1/4 W, comme le montrent les cartes marines ('), en ligne presque droite vers le Cap d'Espichel, interrompu seulement par la ria sous-marine de Carasqueira, (ancien cours du Sado).

L'ablation par la mer a été plus grande dans sa partie nord, par suite de l'affaissement continu du bassin du Sado; le littoral actuel a donc dépassé un peu vers l'est la direction méridienne.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — Sur les possibilités de prospection magnétique à Madagascar. Note (2) de M. André Savornin.

Les premières études magnétiques auxquelles nous avons procédé avec une balance verticale de Schmidt, acquise grâce à deux subventions de l'Académie des Sciences et de la Caisse Nationale des Recherches scientifiques, ont donné des résultats intéressants.

Ces études sont les suivantes :

1º Prospection d'un placer aurifère dérivant de roches métamorphiques (quartzites à magnétite, amphibolites et micaschistes). Dans les alluvions, ont été mis en évidence deux niveaux d'alluvionnement riches, retrouvés dans un sondage; sur les quartzites, la continuité de ces roches sous la

<sup>(1)</sup> Voir notamment la très belle carte (Pl. I) du Mémoire de M. Lautensach.

<sup>(-2)</sup> Séance du 23 décembre 1935.

latérite a été démontrée : un puits à main les y a rencontrées, décelant ainsi une réserve encore non travaillée. Cette étude sera intégralement

publiée ailleurs.

- 2º Études de continuité de filons (dolérite ou basalte) dans la région permo-triasique; en particulier, au voisinage d'un sondage futur, nous avons pu déduire du profil magnétique que le filon le plus proche ne se rapprochait pas du sondage; en fait, ce filon a été retrouvé plus tard avec un pendage de 60°, dans le sens prévu.
  - 3º Études de variations diurnes à Maintirano et Betroka.
- 4° Études détaillées d'anomalies locales déjà signalées. Celle du Mont Ratoandro fera l'objet d'une publication spéciale; elle montre en effet, comme celle de Tsimbolovolo, que ces anomalies sont très localisées.
- 5° Enfin un domaine où les études magnétiques seront, à notre avis, fécondes, est l'étude de la structure des gisements de mica. Nous avions pensé d'abord que les minéraux accessoires, en général très susceptibles, devaient indirectement renseigner sur la présence du mica. En fait, une première étude faite à Benato nous a montré qu'ils étaient trop dispersés pour cela. Par contre, la présence dans les gneiss encaissants d'un banc doué d'une grande susceptibilité, permet de suivre la structure par les profils magnétiques. Étant donné leur grand intérêt pratique, ces études seront poursuivies et publiées in extenso.

D'une façon plus générale, ces premières campagnes nous ont permis de nous rendre compte des difficultés que rencontrent les prospections magnétiques dans la Grande Ile; elles sont dues aux faits suivants:

- 1° La présence de la latérite. Cette terre a une susceptibilité très variable, supérieure en général à celle des roches éruptives acides. Ceci rend délicat, voir impossible, l'interprétation des faibles anomalies. Il en est ainsi dans la plupart de la Colonie, sauf dans l'Extrême-Sud, au Sud du Tropique du Capricorne.
- 2º L'incertitude de la correction de température. La température est en général élevée, variable, le gradient étant irrégulier. Il nous est ainsi arrivé dans l'Ouest, d'effectuer quelques mesures pendant lesquelles la température indiquée de la balance a atteint 35°, quoique travaillant sous un grand parasol sans fer. La fatigue de l'opérateur est alors rapide et la correction de température très incertaine. En outre, le fléau se met difficilement en équilibre stable : il semble qu'il y ait des microvaraitions de Z. Ce phénomène est d'ailleurs déjà mis en évidence par les mesures absolues : par temps calme et chaud, nous avons eu au mois de décembre

(pleine saison chaude) beaucoup de difficultés à amortir les oscillations du barreau d'un théodolite-boussole de déclinaison utilisé pour des mesures dans la région de Maintirano.

La précision s'en ressent et nous ne pensons pas, pour une balance de Schmidt donnant une précision de  $\pm 10^{\circ}$  dans des climats tempérés, pouvoir compter ici sur une erreur inférieure à  $20^{\circ}$ .

3º La variation diurne. En un point, elle ne peut pas se déduire de l'enregistrement du variomètre de l'Observatoire magnétique de Tananarive. Elle semble en effet dépendre beaucoup, non seulement en amplitude, mais encore en allure, de la constitution géologique du sol, du climat, de la chaleur.

C'est ainsi qu'à Tananarive, en mai 1935, la variation diurne de Z avait une amplitude de 15 à 20°, avec un maximum vers 6<sup>h</sup>, et un minimum vers 18<sup>h</sup>. A la même époque, nous avons constaté qu'à Tsimbolovolo (200<sup>km</sup> ouest de Tananarive), l'amplitude de variation a atteint 35°, avec un maximum et un minimum principaux vers 9<sup>h</sup> et 14<sup>h</sup>30<sup>m</sup>, et un petit minimum relatif à 7<sup>h</sup>30<sup>m</sup> (une journée d'observations continues, 5 jours d'observations discontinues).

D'observations faites à Maintirano pendant une journée de pleine saison chaude, compte tenu de l'imprécision due à la température (elle a varié de 23 à 32°), on peut déduire que l'amplitude atteint 40°, soit deux fois celle de Tananarive, avec maximum et minimum à 8<sup>h</sup> et 15<sup>h</sup>.

A Betroka, en fin de saison fraîche, des observations en local fermé ont été faites pendant 5 jours. Les températures ont varié de 18-20° à 25-30°, les observations donnent en moyenne une amplitude de 70°; maximum vers 7<sup>h</sup>, minimum vers 14<sup>h</sup>30<sup>m</sup>; on peut donc affirmer que l'amplitude dépasse 45°, soit trois fois la variation à Tananarive.

Il est donc indispensable pour l'opérateur d'installer à un observatoire temporaire, soit une seconde balance de Schmidt, soit une balance de Lloyd étalonnée dans chaque lieu par comparaison avec la balance de Schmidt. C'est ce dernier appareil, moins coûteux et facile à construire, qui nous semble préférable. Pour éviter un dispositif d'enregistrement lourd et délicat, il faut un moyen simple pour repérer les déplacements du spot : par exemple, on aligne sur le spot et une fente lumineuse fixe, un curseur mobile sur une règle graduée. Un opérateur indigène suffit alors à faire les observations.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — Valeurs des éléments magnétiques à la Station du Val-Joyeux (Seine-et-Oise) au 1<sup>et</sup> janvier 1936. Note de M. Louis Éblé, présentée par M. Charles Maurain.

Les valeurs des éléments magnétiques au 1er janvier 1936 présentées ci-dessous sont déduites de toutes les valeurs horaires enregistrées au cours des mois de décembre 1935 et janvier 1936. Les variations séculaires résultent de la différence entre les grandeurs des éléments au 1er janvier 1935. Elles n'appellent pas de remarques particulières.

Valeurs absolues et variations séculaires des éléments magnétiques à la Station du Val-Joyeux,

(Latitude 48°49′16″; longitude 2°0′52″ E. Gr.)

	aleurs absolues	
, pour	r l'époque 1936,02	Variations séculaires
Déclinaison	10° 1', 2	$-\epsilon \leftarrow \tau o', g$
Inclinaison	64°45′,5	+ o', 3
Composante horizontale	o, i 9639	+0,00001
« verticale		,
« Nord	0,19340	+0,00012
« Ouest,	0,03417	18000,0-
Force totale	0,46054	+0,000.12

PALÉONTOLOGIE. — Les grands Foraminifères de l'Oligocène de Palestine.

Note (1) de M. Francis Roger Spencer Henson, présentée par M. Charles
Jacob.

L'existence de l'Oligocène en Palestine a été établie par L. R. Cox (²), d'après les Mollusques des marnes jaunes et des calcaires détritiques qui affleurent dans une carrière près de Ramleh (environs de Jaffa) et à Koubeibeh (près de Beit Jibrin). L'auteur note également la présence de Nummulites cf. vascus Joly et la découverte, par M. D. A. Greig et par moi-même, d'Eulepidina dilatata Michelotti et de Nephrolepidina Tournoueri Lem. et R. Douv. Les Mollusques se rapprocheraient de ceux de l'Oligocène moyen de Ligurie, tandis que les Foraminifères indiquent plutôt le Chattien. L. R. Cox penche pour un âge oligocène supérieur.

<sup>(1)</sup> Séance du 24 février 1936.

<sup>(2)</sup> Geol. Mag., 71, 1934, p. 337-355.

	$\mathbf{I}_{\bullet} \in$	II.	III.	IV.	V. Aintab
		Dj. Bichri Kalaat		Di Dishui	(Turquie
	Dj. Abiad	Jaaber	Koubeibeh	Dj. Bichri,	mérid.) Mioc. inf.
Noms d'espèces	(Syrie)	(Syrie)	(Palestine)		(d'après
de	Oligo-	Oligo-	Oligocène	Bur-	F.R.S.
grands Foraminifères.	cène, 🦠	cène.	supérieur.	digalien.	Henson).
Nummulites Fabianii Prev	$\mathbf{X}$		and the second	**	
N. cf. vascus Joly et Leymerie			, $\cdot$ $\mathbf{X}$ .	, X*	
Operculina complanata Defrance		? ?	_ X	$\mathbf{X}$	
O. complanata var. Zitteli Silv		100	· X <	X	, X
O. complanata var. granulosa Leym.			$\mathbf{X}$		; X
O. complanata var. heterostegina Silv.			$\sim$ X		
Heterostegina costata d'Orbigny			X	· · X· ·	
H. praecursor Tan Sin Hok	1. 7.7		$\mathbf{X}^{-1}$	$\cdot$ $\mathbf{X}$	
H. assilinoides Blanckenhorn			' X .	· X*	X
H. gigantea E. David				X	
Cycloclypeus eidæ Tan Sin Hok	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1		X		X
Cycloclypeus sp	2.		* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	X	
Spiroclypeus margaritatus Schlumb.	4.3			· X	
Spiroclypeus sp					. X
Lepidocyclina Soebandi V. d. Vlerk.	X				
Eulepidina-dilatata Mich	. X	X	X	X	
E. dllatata var. Stigteri V. d. Vlerk				X	
E. Raulini Lem. et R. Douv			X	X	
E. elephantina MunCh			. X	X	
Nephrolepidina marginata Mich			X	X	
N. Tournoueri Lem. et Douv		X	~ X	· X	
N. praetournoueri H. Douv			· X		
Miogypsina sp					X
Amphistegina aff. Hauerina d'Orb			X	X* .	X
Amphistegina Lessoni d'Orb		,		X	
Rotalia Viennoti Creig		,	X.	X* .	$\dot{\mathbf{x}}$
Gypsina globulosa Reuss			X		
a) position ground attended to the second					

Colonne 1. — L. Dubertret, H. Vautrin, etc. (loc. cit., p. 87, 88, 92). La formation correspondant à la colonne 1, d'âge oligocène inférieur ou moyen, passe, au Djebel Abiad, à la formation burdigalienne correspondant à la colonne IV.

Colonne II. - Ibid., p. 90, 92, etc.

Colonne IV. - Ibid., p. 93, etc.

Colonne V. — M. Blanckenhorn (Zentralbl. für Mineral., Geologie und Paleont., 1935, Abt. B, nº 3, p. 156-157) a rapporté à l'Eocène l'échantillon correspondant; MM. L. R. Cox et H. Dighton-Thomas (Geol. Mag., 71, 1934, p. 431) y ont signalé des Lépidocyclines que je n'ai pu retrouver.

Or, mes propres études font apparaître de grandes analogies entre la faune de Foraminifères de Ramleh et celle d'un calcaire crayeux ou sablonneux du Djebel Bichri et du Djebel Abiad, dans la Syrie désertique ('), rapporté au Burdigalien d'après sa faune d'Echinides identique à celle du Burdigalien de Malte.

Les grands Foraminifères de ces diverses formations, ainsi que ceux d'un calcaire rapporté d'Aintab (Turquie) par M. Blanckenhorn et que j'attribue au Miocène inférieur, sont énumérés ci-contre (2).

Les nombreuses espèces communes aux faunes des colonnes III et IV conduiraient à considérer comme contemporaines les formations correspondantes, si les Mollusques de Ramleh et les Echinides du Djebel Bichri ne semblaient indiquer une antériorité de la formation de Ramleh. Les Foraminifères seuls ne permettent pas une distinction d'âge, car les diverses espèces, parmi lesquelles figurent les Lépidocyclines, passent de l'Oligocène au Miocène inférieur. La seule Nummulite, rapportée à N. vascus, est, en fait, une forme très petite et dégénérée, variation d'une espèce qui comprend tous les intermédiaires entre une Nummulite et une Operculine typique; de telles variations se retrouvent dans d'autres espèces (Operculina trinitadensis Nuttall).

En conclusion, les colonnes III et IV paraissent, quant aux Foraminifères, représenter des termes de passage entre des faunes oligocènes et miocènes; j'ai observé sur d'autres coupes en Syrie et en Irak qu'il peut y avoir passage continu des unes aux autres. J'attribuerai donc provisoirement à l'Aquitanien les formations de Ramleh-Koubeibeh.

BOTANIQUE. — La classification naturelle des Pinacées.

Note de Mue Fernande Flous, présentée par M. Louis Blaringhem.

Florin (1931) fait remarquer avec raison qu'il y a presque autant de classifications que de classificateurs pour la parenté des divers genres de Pinacées: Pinus, Cedrus, Larix, Pseudolarix, Abies, Keteleeria, Pseudotsuga, Tsuga, Picca. Les groupements obtenus ont l'intérêt d'être pratiques. Par exemple, si l'on considère la ramification du ramule, on divise les Pinacées en trois sous-familles: Pinées, Laricées, Abiétées. Mais cette

<sup>(1)</sup> L. Dubertret, H. Vautrin, A. Keller et E. David, Notes et Mém. Sect. d'Études Géol., Haut-Commissariat, Beyrouth, 1, 1933, p. 63-182.

<sup>(\*)</sup> Les astériques du tableau indiquent mes propres observations, qui viennent compléter les déterminations de M<sup>III</sup> E. David.

classification n'est pas naturelle, elle ne tient pas compte de la parenté réelle.

Cette parenté entre les genres a été entrevue par les auteurs sans idée nette. Suivant que les auteurs considèrent un caractère ou un autre, ils font des rapprochements souvent exacts, mais qui ne mettent pas en évidence la parenté pour l'ensemble des caractères.

Je crois avoir obtenu une classification beaucoup plus près de la réalité, car elle est vérifiée sur 50 caractères et toute autre combinaison ne permet pas cette vérification démontrée par un tableau dans lequel chaque caractère, variant entre deux extrêmes, l'évolution pour tous se fait toujours dans le même sens quand on passe d'un genre à un autre. Par exemple, je considère qu'un ancêtre des Pins actuels a donné les Cèdres, que ceux-ci ont donné les Sapins; pour tous les caractères, l'ordre Pin, Cèdre, Sapin est respecté.

Une seule hypothèse est à l'origine de cette classification. Les Pins ont les caractères les plus primitifs chez les Pinacées; cette hypothèse peut être justifiée par plusieurs faits. Les premières Pinacées fossiles connues sont du type Pin, par conséquent le genre est le plus ancien. D'autre part l'aire actuelle des Pins englobe celle de tous les autres genres, ainsi que le montre la carte dressée par H. Gaussen (1936), argument, lui aussi, en faveur de la grande ancienneté du genre Pinus. Enfin, pour beaucoup de caractères, l'ordre d'évolution adopté peut l'être a priori.

Prenons un exemple: on admet que le nombre des cotylédons décroît dans l'évolution. Or on a, chez les Pinacées, les nombres maxima suivants: Pinus 18, Ketelecria 4, Cedrus 11, Abies 8, Larix 8, Pseudotsuga 8, Pseudolarix 5, Tsuga 4, Picea 11. C'est bien le genre Pinus qui est le plus primitif. Ceci admis, le tableau de classification est le suivant:

Un ancêtre lointain, que j'appelle Priscopinus, aurait donné le genre Keteleeria; ce Priscopinus serait aussi l'ancêtre des Pinus actuels, des Cedrus et Abies. Un autre rameau de Priscopinus aurait donné Priscolarix, origine des genres Pseudotsuga, Larix et Pseudolarix. Enfin un dernier rameau de Priscopinus aurait donné Tsuga et Picea.

Voyons un exemple de vérification numérique de ce tableau : d'après Sax (1933) les nombres de chromosomes heterobrachiaux sont les suivants : Pinus o, Cedrus 2, Abies 5, Larix 6, Pseudotsuga 7, Pseudolarix 20, Tsuga 3, Picea 3. Comme dans l'exemple du nombre de cotylédons, cité ci-dessus, le sens d'évolution est toujours le même quand on passe des Pinus aux autres genres.

Ces exemples, qui ont l'avantage de permettre l'emploi de chiffres, montrent la vérification du tableau pour deux caractères très différents. Je me bornerai ci-dessous à indiquer les autres caractères qui permettent aussi la vérification du tableau proposé. Le détail de cette vérification sera donné dans une publication plus développée.

Caractères évolutifs des Pinacées. — Les caractères utilisés dans la classification que je propose sont les suivants :

Taille de l'arbre.

Caractères morphologiques de la feuille: Persistance, longueur, polymorphisme; denticulations du bord; disposition des stomates, leur structure; forme de l'apex; type d'insertion.

Caractères anatomiques de la feuille: Abondance du sous-épiderme; présence du tissu palissadique du tissu transversal; nombre des canaux résinifères; abondance du tissu de transfusion; nombre de faisceaux conducteurs.

Caractères du ramule : Longueur; présence de coussinets.

Caractères du tronc: Rhytidome, canaux résinifères corticaux, cellules à mucilage; bois secondaire; présence et structure des trachéidés transversales, parenchyme ligneux, canaux résinifères du bois; sclérites de la moelle.

Caractères de la racine : Nombre de canaux résinifères.

Caractères floraux : Vésicules aérifères du pollen; tégument de l'ovule.

Cône: Disposition, persistance, taille, mâturité, persistance des écailles, longueur let forme des bractées; tégument de la graine, développement de l'aile, des poches résinifères.

Polyembryonie: Dissérents types; rôle des cellules en rosette.

Germination : Différents types de Cotylédons : nombre, forme, denticulations; feuilles primaires.

Cytologie: Nombre et forme des Chromosomes.

L'ordre adopté dans ma classification est aussi compatible avec les considérations géographiques. Les types primitifs ont une répartition plus méridionale que les types évolués. Les premiers ont conservé les anciennes conditions climatiques; les autres sont adaptés à des conditions nouvelles, par rapport à celles de l'époque secondaire.

La classification proposée est donc compatible avec la paléobotanique, avec tous les caractères morphologiques ou anatomiques utilisés, avec la répartition géographique. J'ai contrôlé que toute autre classification ne permet pas de vérification satisfaisante et il est permis de croire que le tableau donné ci-dessus représente bien la classification naturelle.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur le métabolisme des composés phosphorés des glands du Chêne au cours de la germination à la lumière. Note de M. ÉMILE MICHEL-DURAND, présentée par M. Marin Molliard.

J'ai indiqué (¹) les résultats relatifs au métabolisme des composés phosphorés des glands ayant germé dans l'obscurité.

Dans la présente Note je me propose d'exposer dans le même ordre d'idées les résultats obtenus suivant la même technique et relatifs à des jeunes Chênes provenant de glands ayant germé à la lumière.

Les analyses ont été effectuées séparément sur les racines, les tiges, les feuilles de Chène récoltés à la même époque que les plantes étiolées.

Le lot analysé comprend 15 plantes, dont les caractéristiques sont les suivantes : racines de 30 à 40cm de long, tiges de 18 à 20cm.

Les feuilles, comme les tiges, ont atteint leurs dimensions définitives. Les cotylédons sont toujours vivants.

Le poids de substance sèche des différents organes de la plante a été déterminé sur un autre lot de 15 Chênes, récoltés le même jour et desséchés à 100-105°:

Racines. Tiges. Feuilles. Cotylédons. Poids sec..... 
$$5^g$$
,  $4^g$ ,  $6^g$ 

# Voici les résultats des analyses :

15 chènes développés à la lumière à partir de glands renferment à la date du 20 juin (plantes âgées de 80 jours environ).

Phosphore (en milligrammes) organique soluble minéral. phytique. soluble. total. lipidique. résiduel. total. 4,89 36,60 Graines initiales..... 15,12 5,76 3,7824,66 7,05 Colylédons à la récolte... 4,38 1,75 7,33 0,97 3,41 1,20 0.77 21,68 5,85 29,27 Différence (\*)..... 14,15 5,76 3,14 6.38 1,16 2,86 10,40 2,70 4.08 17,18 Racines.... 1,80 1,20 3 1,20 1,20 5,40 Tiges...... 3 2,48 2,14 4,62 2,57 10,19 0 Plantes dépourvues de 6,20 18,02 6,47 32,77 1.16 cotylédons..... 10,66 Phosphore prélevé sur le substratum..... +3,50

<sup>(\*)</sup> Cette différence représente le phosphore sous ses différentes formes, que la graine a perdu au cours de la végétation.

<sup>(1)</sup> E. MICHEL-DURAND, Comptes rendus, 202, 1936, p. 503.

Dans les premiers stades de la germination, apparition de la radicule, les 2/3 du phosphore total de la semence sont représentés par des composés acido-solubles; les 3/5° de ceux-ci sont constitués par des phosphates.

Dès le 20 juin, 80 pour 100 environ du phosphore total des cotylédons a passé dans les organes de nouvelle formation; la migration intéresse les différentes formes de phosphore, mais à ce stade de végétation les cotylédons ne renferment plus de phytine et des traces seulement de phosphates.

A ce point de vue les feuilles embryonnaires se comportent comme les feuilles jaunes des arbres (4) au moment de leur chute.

Ces composés phosphorés se retrouvent principalement dans les racines et les feuilles. Quoique ces deux sortes d'organes présentent des poids secs assez voisins, la teneur particulièrement élevée des racines en composés phosphorés et la présence de phytine méritent d'être signalées.

Malgré la présence dans les cotylédons d'une quantité très appréciable de composés phosphorés, la plante paraît rechercher de préférence les quantités bien minimes de phosphates contenues dans son substratum, sable, eau et surtout argile cuite.

En résumé, si l'on admet que l'activité physiologique d'un organe végétal est fonction de la teneur en composés phosphorés par gramme de poids sec, on peut, à ce stade de développement, ranger l'activité physiologique des organes du jeune Chêne dans l'ordre d'intensité décroissante : racines, feuilles, tiges, cotylédons.

L'activité physiologique de la racine des jeunes Chênes développés à la lumière se manifeste par une absorption énergique des phosphates du substratum.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Présence de carbures d'hydrogène dans le produit enlevé par la désodorisation dans le raffinage de l'huile d'olive. Note de M. Henri Marcelet, présentée par M. Richard Fosse.

Le raffinage de l'huile d'olive brute consiste à neutraliser par la soude l'excès d'acidité, à décolorer par une terre appropriée et à désodoriser par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée. Ce dernier traitement enlève t à 2 pour 1000 de corps gras : c'est ce produit que j'ai analysé, pensant y trouver des corps non décelables dans l'huile initiale.

<sup>(1)</sup> E. MICHEL-DURAND, Comptes rendus, 201, 1935, p. 1215.

## Cette matière grasse donne à l'analyse :

Densité à 15°	0.9124
Déviation à l'oléoréfractomètre à 22°;	14
Acidité en acide oléique pour 100	11,15
Indice de saponification	162
Indice d'iode (Hanus)	; 89
Insaponifiable pour 100	7,67
Phytostérol pour rod	0,08

Ces résultats montrent que cette huile est totalement différente de l'huile d'où elle a été enlevée.

J'ai extrait une certaine quantité de cet insaponifiable, qui possède une odeur aromatique agréable :

Densité à 15°	0,8755
Indice de réfraction à 16°	. 1,4910
Indice d'iode (Hanus)	173
Poids moléculaire (par cryoscopie)	289

Ce produit est soluble dans la benzine, l'éther sulfurique, l'éther de pétrole; il est peu soluble dans l'alcool froid.

Toutes les réactions d'identification le classent parmi les hydrocarbures. La distillation fractionnée dans le vide (5<sup>mm</sup> de mercure) m'a permis de le séparer en quatre parties : la première est très agréablement aromatique, les autres n'ont aucune odeur. Les deux dernières ont laissé déposer des cristaux, à la température du laboratoire, on les a séparés par filtration, puis purifiés par cristallisations successives dans l'alcool à 95°.

Les fractions liquides ont été refroidies à o°: les trois premières sont restées fluides, la dernière s'est troublée, ce qui a permis de séparer par filtration une partie restant sur le filtre (4) et une partie le traversant (5).

Le tableau suivant résume les caractères de tous ces produits ainsi isolés, donne les résultats de l'analyse élémentaire effectuée sur chacun d'eux et attribue la formule correspondant aux résultats obtenus :

## Produits liquides:

		1			
Fractions	- 1.	2.	3	4.	5.
Temp. Dist. s. 5 <sup>mm</sup>	83 85°	1330	155°	205	3100
Ind. Réfraction à 16°	1,4686	1,4785	1,4810	1,4910	1,5020
Densité à 18%	0,8552	0,8609	0,8640	7.0,8710	.0,8736
Ind. d'iode (Hanus)	987	* 1 96	69	. 92	264
Poids moléculaires	189	228	269	318	389
Anal. Elément. CO2	86,62	86,35	86,43	86,63	87,24
» H <sup>2</sup> O	13,39 %	13,61	13,73	13,36	12,83
Formule trouvée	CraHar	C16 Han	Cra Hau	C59 H 45	. C28 H20

### Produits solides.

Retirés des fractions	3.	4.
Point de fusion	45-46	51,5
Poids moléculaire trouvé	336	362
Anal. Élément. CO <sup>2</sup>	84,70	84,49
$^{\circ}$	15,39	15,48
Formule trouvée	C24 H59 . '	C26 H54

Tous ces hydrocarbures n'existent qu'à l'état de traces dans l'huile d'olive brute (0<sup>5</sup>,07 par kilogramme) : c'est ce qui explique que leur présence n'a jamais été signalée.

Ils présentent un grand intérêt par suite de leur nouveauté et de leur variété (liquides non saturés, solides saturés) et surtout parce que l'un d'eux C<sup>28</sup>H<sup>50</sup> (qui fixe 8<sup>at</sup> d'iode et possède 4 doubles liaisons éthyléniques) se rapproche du squalène C<sup>30</sup>H<sup>50</sup> que j'avais isolé en 1914 des huiles de squales provenant des Croisières du Prince de Monaco (hydrocarbure fixant 12<sup>at</sup> d'iode accusant 6 doubles liaisons).

Asin de rappeler l'origine de ces produits je propose de faire précéder leur nom chimique de Olea (Olivier : Olea Europæa):

1.	C10 H24												. ,					Olea-tridécène
2.	C16 H30			٠	 								. 4		. ,			Olea-hexadécène
3.	$C^{19}H^{36}$				٠.			٠.						,				Olea-nonadécène
4.	$C_{53}H_{45}$	i					۰			1.				,				Olea-tricosène
5.	C28 H50							. ,							٠	,		Olea-octacosène
6.	$C^{2+}H^{50}$				 				٠	٠					٠			Olea-tétracosane
7.	$C_{50}H_{24}$									٠	٠							Olea-hexacosane

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — Les maladies à virus des Rosacées amy gdalées. Note de MM. G. et M. Arnaud, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

On a décrit un certain nombre de maladies à virus sur les Rosacées, caractérisées par une marbrure des feuilles et parfois par des nécroses déprimées, peu étendues, sur les fruits. La variabilité des symptômes ne permet pas d'identifier avec certitude ces affections: cependant Atanasoff (1935) (1) a fait, en Bulgarie, une étude assez détaillée de la mosaïque des

<sup>(1)</sup> Phytopathologische Zeitschrift, 8, 1935, p. 259-284, 26 fig.

Prunus plus ou moins bien connue en diverses parties de l'Europe et de l'Amérique du Nord; nous avons observé la maladie en 1923 à Gagny sur un abricotier âgé (¹). Depuis 1933 une étude plus détaillée a pu être faite sur diverses espèces du g. Prunus (sensu lato).

Les symptômes apparaissent très tôt au printemps sur les feuilles, quelques semaines seulement après le bourgeonnement (21 avril 1934, 24 avril 1935 sur *Prunus cerasifera myrobolana*). En 1935 la maladie s'est manifestée seulement sur les feuilles développées au printemps et y est restée visible jusqu'à la défeuillaison; les feuilles formées en été ont gardé une apparence normale jusqu'au bout, tandis que Atanasoff a observé un retour de la maladie à l'automne.

Les symptômes indiqués par les divers auteurs sont très variables et peuvent parsois rester invisibles chez des arbres atteints. Dans nos observations la mosaïque apparente a été au contraire relativement uniforme et s'est limitée aux feuilles; les fruits, dans les quelques cas où ils existaient (abricotier, myrobolan, pêcher) étaient normaux; il en était de même de l'allure générale de l'arbre. Les symptômes foliaires peuvent se relier à un type unique : il se forme une bande étroite de tissu vert jaune des deux côtés des nervures; ces lignes arrivent en contact avec la nervure vers l'extérieur de la feuille et s'écartent au contraire le plus souvent de la base de cette même nervure; elles dessinent ainsi pour chaque nervure un angle aigu ou « un chevron » il y a parfois plusieurs chevrons (deux ou trois superposés) le long d'une même nervure. Pour la feuille entière l'ensemble forme une ligne anguleuse placée souvent à mi-distance du système de nervures et du bord de la feuille. Lorsque cette étroite bande « périnervienne » est au contraire établie plus près du bord de la feuille elle devient plus irrégulière, plus étalée et plus confuse; elle se divise en traits discontinus ou même entre taches arrondies isolées et dispersées (type fréquent chez le Pr. Persica.

Cette ligne de mosaïque, quoique placée en plein tissu vivant, rappelle les sinuosités qui marquent la limite entre les tissus vivants et les tissus morts d'une feuille qui se dessèche lentement (ARN., loc. cit., fig. 193 et 227); ces diverses lignes paraissent correspondre à des zones d'égale vitalité qu'on peut appeler les lignes isobiotiques foliaires.

Dans la mosaïque des Prunus parfois les sinuosités de deux lignes vert-

<sup>(1)</sup> G. et M. Arnaud, Traité de Pathologie végétale, 1, 1931, p. 1297, fig. 493 et p. 1385, fig. 543.

jaune, reliées à deux nervures latérales voisines entrent en contact, elles forment alors des ovales ou des cercles comme dans la maladie à virus des taches annulaires (Ring spot des Américains) du Tabac, etc. Des ovales ou des losanges peuvent résulter aussi exceptionnellement du rapprochement des deux extrémités des lignes jusqu'à la nervure qu'elles encadrent.

Dans nos études la maladie a pu être constatée sur les feuilles des espèces suivantes du g. Prunus: soit que les plants nous soient parvenus déjà infectés (N), soit que le virus leur ait été inoculé par greffes d'écussons prélevés sur Pr. Persica (P = Pêcher) ou sur Pr. cerasifera myrobolana (M = Myrobolan) déjà malades:

Pr. Armeniaca (N, M, P), Pr. domestica (N, M), Pr. cerasifera Myrobolana (N), Pr. spinosa (M, P), Pr. (Amygdalus) communis (M), Pr. (Amygd.)
Persica (N, M, P), Pr. (Cerasus) avium (M, P).

Jusqu'ici aucun symptôme apparent n'a été obtenu dans les essais d'inoculation par greffe sur le *Prunus Mahaleb* et sur les *Prunus* à grappes (section *Padus*) sur diverses Rosacées Pomées ('), sur *Vitis vinifera Rosa* sp., *Solanum tuberosum*, S. Lycopersicum, Nicotiana tabacum.

Dans nos régions les infections naturelles paraissent assez rares; par contre la transmission par greffe est facile; mais les plantes écussonnées en août (époque normale) ne montrent l'infection qu'au printemps suivant.

Jusqu'ici la mosaïque des Prunus est peu connue en France; mais, d'après Atanasoff, elle peut causer de graves dégâts sur certaines variétés de Prunier (var. bulgare Kustendil), au point de faire abandonner leur culture dans certaines régions.

HISTOPHYSIOLOGIE. — L'influence de la sécrétion rénale de l'urée sur le fonctionnement de l'appareil de résorption des chlorures chez la Souris. Note de M. Pierre Feyel, transmise par M. Maurice Caullery.

Nous avons établi (2) que le mécanisme de l'élimination rénale des chlorures comportait deux phases successives: 1° une sécrétion chlorurée au niveau des cellules à bordure en brosse (à laquelle vient s'ajouter une filtration glomérulaire, d'ailleurs peu importante); 2° une résorption d'une

<sup>(1)</sup> On a signalé une maladie analogue sur Pyrus Malus (Pommier).

<sup>(2)</sup> P. FRYEL, Le tube urinaire dans la série animale, Paris, 1935.

partie de ces chlorures pendant le passage du liquide tubulaire à travers le segment intermédiaire de Schweigger-Seidel et les tubes collecteurs qui le suivent. Cette résorption est, pour la plus grande part, due à l'activité des cellules spéciales. La résorption des chlorures est rendue possible par la résorption aqueuse préalable, qui intervient au moment de la traversée des branches larges des anses de Henle.

Nous avons montré (¹) qu'il existait, au niveau des cellules à bordure en brosse, une interdépendance entre la sécrétion de l'urée et celle des chlorures : l'augmentation de la sécrétion d'urée entraîne une sécrétion plus abondante de chlorures au niveau des mèmes éléments. Il importe maintenant de rechercher quelles sont les répercussions de cette augmentation de la sécrétion de chlorures (obtenue sans augmentation de la chlorémie) sur le fonctionnement de l'appareil de résorption des chlorures.

Nous savons (²) que l'on obtient chez la Souris le maximum de sécrétion uréique, soit en soumettant les animaux au régime carné pendant 72 heures environ, soit, plus simplement, en pratiquant, chez des animaux nourris normalement, une injection de rema d'une solution d'urée à 40 pour 100. Dans l'un et l'autre cas, l'examen des pièces, fixées par la méthode de Leschke pour les chlorures, met en évidence une très nette accumulation de chlorures dans les cellules spéciales des segments de Schweigger-Seidel et des tubes collecteurs. On observe en outre de nombreux précipités de ClAg réduit dans la lumière de ces tubes; les précipités sont également visibles dans la lumière des branches larges des anses de Henle, dont l'action de résorption aqueuse est connue.

Chez les Souris mises pendant quinze jours au régime carné exclusif et ayant subi, 10 minutes avant le prélèvement des pièces, une injection d'urée (1ºm² d'une solution d'urée à 40 pour 100), l'accumulation chlorurée est nette dans les cellules spéciales; elle est cependant moins forte que dans les cas précédents. Si l'on examine maintenant des reins de Souris soumises pendant quinze jours au régime carné exclusif, mais n'ayant pas subi d'injection d'urée, le phénomène est différent. Les cellules spéciales des segments de Schweigger-Seidel et des tubes collecteurs contiennent encore plus de chlorures que chez un animal témoin. Ce qui frappe, c'est l'apparition de chlorures dans les cellules banales des mêmes segments. Il semble

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 202, 1936, p. 507.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 202, 1936, p. 687.

que la fonction de résorption, qui est normalement le fait presque exclusif des cellules spéciales chez la Souris, se répartisse sur toutes les cellules des segments distaux du tube urinaire.

Nous avons d'autre part étudié la morphologie générale des cellules de résorption et leur appareil vacuolaire, au moyen des techniques de Dietrich-Parat-Volkonsky et de da Fano. Les résultats obtenus cadrent bien avec ceux que fournit la méthode de Leschke. C'est bien chez les animaux dont la sécrétion uréique est la plus abondante et chez lesquels les cellules spéciales résorbent le maximum de chlorures que ces mêmes éléments présentent le maximum de développement. Ils sont globuleux, font nettement saillie dans la lumière du tube urinaire; un important appareil mitochondrial, formé de chondriocontes sinueux enchevêtrés, remplit tout leur dôme apical. L'appareil vacuolaire est lui aussi richement représenté par de nombreuses vacuoles éparses entre les mitochondries du dôme apical. Les résultats sont de même ordre; mais les cellules sont un peu moins volumineuses chez les Souris ayant subi une injection d'urée après 15 jours de régime carné. Chez les animaux mis au régime carné, mais qui n'ont pas subi d'injection d'urée, les figures sont dissérentes. Nous distinguons encore facilement les cellules spéciales, grace à leur saillie apicale, mais nous remarquons que les cellules banales sont de taille plus volumineuse que précédemment. Elles possèdent maintenant un appareil mitochondrial filamenteux bien caractérisé, alors qu'il n'est généralement possible d'y observer que quelques courts chondriosomes. Dans ces mêmes cellules banales, l'imprégnation argentique met en évidence des formations vacuolaires beaucoup plus importantes que dans les autres cas et que chez des animaux témoins. Ces faits traduisent nettement une activité particulière de ces cellules; ils correspondent à la résorption chlorurée dont, en ce cas, elles sont le siège au même titre que les cellules spéciales, ainsi que nous l'a montré la technique de Leschke.

Nous conclurons de ces recherches que la sécrétion rénale de l'urée, qui s'accompagne, nous le savons, d'une secrétion chlorurée, s'accompagne également d'une résorption chlorurée. Ainsi l'hypochlorémie, qui tendrait à résulter d'une hypersécrétion uréique se trouve, en partie compensée par un accroissement de l'activité de résorption des cellules spéciales du segment de Schweigger-Seidel et des tubes collecteurs. Dans le cas où les animaux ont été soumis à un régime carné exclusif de longue durée, cette fonction de résorption devient le fait de toutes les cellules des segments distaux, ce qui entraîne une atténuation des différences morphologiques

entre les deux catégories cellulaires : cellules banales et cellules spéciales. Dans tous les cas, il apparaît que le fonctionnement normal du rein au cours de la sécrétion uréique s'accompagne d'une circulation des chlorures, en partie au moins en circuit fermé : sécrétion de chlorures simultanément avec l'urée au niveau des cellules à bordure en brosse, résorption de chlorures au niveau des segments distaux et particulièrement des cellules spéciales de ces segments distaux.

ENTOMOLOGIE. — La pénétration continentale du moustique maritime. Note (¹) de M. J. Legendre présentée par M. Louis Bouvier.

J'ai révélé (²) la présence, dans les marais salés du littoral charentais, dans la banlieue de La Rochelle, d'. Edes punctatus, que j'ai nommé moustique maritime, parce qu'il pond dans l'eau de mer sans mélange d'eau douce ou bien plus ou moins riche en chlorure de sodium.

Après avoir observé ce moustique à l'état larvaire et à l'état ailé, en bordure de la mer, avoir constaté que ses générations, du printemps à l'automne, sont sous la dépendance des grandes marées qui lui créent des gîtes en faisant déborder les canaux et laissant des flaques d'eau de mer qui reçoivent la ponte, j'ai voulu connaître la profondeur de l'habitat des Æ. punctatus à l'intérieur du continent et j'ai recherché la distance à laquelle le flot remonte dans les canaux et les cours d'eau en réalisant le débordement propice à l'élevage de ce moustique.

Quoique limitées à quelques zones, mes recherches établissent qu'. Edes punctatus se comporte à l'intérieur comme sur le littoral, et utilise exclusivement pour y déposer ses œufs les eaux de débordement que le flot n'atteint plus et qui sont devenues stagnantes.

Lors de la marée d'équinoxe du 15 septembre 1935, à 5<sup>km</sup> du littoral, en suivant l'aval d'un petit cours d'eau que les marées des deux jours précédents avaient gonslé et fait déborder, on voit des bandes de crevettes grises remonter avec le flot de façon ininterrompue, accompagnées de quelques crabes et de rares jeunes anguilles. Un échantillon d'eau du débordement prélevé dans le pré longeant le ruisseau révéla à l'analyse 19<sup>8</sup> de chlorure de sodium par litre, ce qui indique un mélange de deux tiers d'eau de mer et

<sup>(1)</sup> Séance du 2 mars 1936.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 199, 1934, p. 1243, et 201, 1935, p. 961.

d'un tiers d'eau douce. La flaque ou j'ai pris l'échantillon était encore trop récente pour montrer des larves d'aèdes.

Un mois plus tard, le 12 octobre, le long du même ruisseau, les mares d'eau salée étant venues à sec, je cherchai les aèdes ailés de la génération qui avait dû y prendre naissance avant qu'elles s'assèchent. J'en trouvai plusieurs spécimens à dix mètres du ruisseau dans une haie qu'ils abandonnèrent pour se jeter sur moi et se faire capturer. C'étaient des Æ. punctatus qui attendaient la formation de flaques d'eau salée stagnante pour y pondre. Effectivement, dix jours après une forte marée je récoltai au même endroit de grosses larves et des pupes du même aède.

D'une station balnéaire du sud du département un correspondant m'adressa fin septembre un lot d'*E. punctatus* provenant de la génération issue des mares temporaires laissées par la marée d'équinoxe.

D'une localité de l'intérieur un chasseur me rapporta plusieurs moustiques par lesquels il avait été harcelé en plein champ pendant la marche. Tous étaient des *E. punctatus*; la zone des marais rochefortais d'où ils provenaient, à 8<sup>km</sup> de la mer à vol d'oiseau, est draînée par un canal qui reçoit la marée.

Ces observations, faites au stade aquatique et au stade aérien de E. punctatus, prouvent que ce moustique n'habite pas exclusivement le bord de la mer mais établit aussi ses colonies à plusieurs kilomètres du rivage aussi loin que remonte la marée et qu'il trouve de l'eau salée stagnente à sa disposition.

Je n'ai pas réussi (1<sup>re</sup> Note citée) l'élevage des larves d'Æ. punctatus en eau douce. Il était probable que les mares d'eau de mer qui ne sont peuplées que d'aédines, ne conviendraient pas aux culicines; même Culex pipiens, si commun dans le voisinage, ne les fréquente pas. Il y avait lieu de penser que la salinité de l'eau en était la cause. Pour le vérifier, je prélevai dans une flaque de l'eau salée riche en larves et pupes d'Æ. punctatus que j'en retirai et que je remplaçai par un lot de petites et de moyennes larves de Culex pipiens. Trois heures après celles-ci étaient mortes, tandis qu'un lot témoin des mêmes larves laissées en eau douce conservait sa vitalité.

Une seconde épreuve comparative en eau salée et en eau douce, exécutée cette fois avec de grosses larves et des pupes de Culex pipiens, amena en 24 heures la mort des larves en eau salée, mais les pupes ne montrèrent aucun malaise, elles survécurent et se transformèrent en moustiques ailés.

Les larves de C. pipiens périssent donc en eau fortement salée, pourquoi pas les pupes? Est-ce le fait que l'insecte, qui mange au stade larvaire,

jeune au stade pupal? Les larves périraient d'intoxication alimentaire par les sels contenus dans l'eau de mer? L'appareil respiratoire externe (siphon pour la larve, cornets pour la pupe), ne paraît pas devoir être mis en cause, la pupe mourrait aussi. En tout cas la coque chitineuse de la pupe la met à l'abri de l'intoxication par voie externe.

Très halophile et supportant jusqu'à 30° de chlorure de sodium par litre, .E. punctatus prospère donc là où Culex pipiens ne peut vivre. Mais cet aède s'accommode aussi de mélanges variables d'eau de mer et d'eau douce, ce qui a pour esset d'accroître la superficie des eaux habitables par son espèce.

ZOOLOGIE. — Origine ectodermique de certaines parties du tissu adipeux royal des Termites. Note (1) de M. Paul Bonneville, présentée par Maurice Caullery.

Les travaux de Feytaud (1912) ont mis en lumière, chez les sexués fonctionnels des Termites, la formation d'un tissu adipeux en colonnettes, premier état du tissu royal, par cloisonnement du tissu adipeux larvaire, avec disparition des noyaux anciens et peuplement par les noyaux provenant de leucocytes d'origine extrinsèque.

Cet auteur avait entrevu un deuxième mode de formation par de grosses cellules situées dans la région dorsale de l'abdomen.

Reprenant, sur plusieurs espèces de Termites et plus particulièrement sur Bellicositermes natalensis, l'étude du tissu adipeux, nous avons pu, du moins en partie, consirmer le premier point. De plus nos recherches nous ont permis de suivre, de bout en bout, le mécanisme du second mode de formation pressenti par Feytaud, et de découvrir ainsi l'origine des grosses cellules signalées par cet auteur. Ces cellules adipocytes proviennent d'une prolifération de l'épithélium trachéen.

Normalement cet épithélium se présente sous la forme d'un syncytium à protoplasme compact, éosinophile. Dans le cytoplasme, et disposés sur une seule assise, sont des noyaux lenticulaires, légèrement allongés suivant leur grand axe. Ils possèdent un ou deux nucléoles et de fines granulations chromatiques, régulièrement réparties.

En certains points l'épithélium trachéen subit des modifications

<sup>(1)</sup> Séance du 2 février 1936.

profondes. L'aspect des noyaux dénote une forte diminution de leur tension interne; ils prennent des formes variées, toujours irrégulières et anguleuses. La chromatine se réduit à un ou deux petits grains; le nucléole n'est plus discernable, le suc nucléaire devient fortement basophile. De son côté, le cytoplasme se vacuolise et il y apparaît des gouttelettes de graisse, des inclusions éosinophiles et des corpuscules jaunâtres, vraisemblablement de nature urique. Les éléments s'hypertrophient considérablement. Les modifications des noyaux et celles du cytoplasme ne s'accomplissent pas synchroniquement.

Jusqu'à un stade avancé, la trachée ne présente qu'une seule assise de noyaux; les aspérités qui, hérissent fréquemment la face externe de l'intima chitineuse, s'enfoncent nettement dans le cytoplasme de l'épithélium. Enfin, celui-ci conserve toujours sa structure syncytiale. Ces trois faits prouvent que noyaux et cytoplasme appartiennent bien à l'épithélium trachéen et l'on peut écarter l'idée de la venue de cellules migratrices qui s'accoleraient à la trachée et y continueraient leur développement. On est incontestablement en présence d'un épithélium trachéen subissant une

Plus tard, des membranes apparaissent et délimitent des cellules dans lesquelles peuvent, des l'origine, être englobés un, deux ou plusieurs noyaux. Ces éléments sont les adipocytes.

véritable hypertrophie.

La transformation se produit tantôt sur des points isolés, tantôt sur une longueur plus ou moins considérable. Dans les deux cas, elle intéresse tout le pourtour de la trachée, ou seulement un secteur limité.

L'adipocyte, au terme de sa croissance, est un volumineux élément qui fait saillie à la surface de l'épithélium. A ce moment peut se produire, en profondeur, une régénération de l'épithélium normal, par étalement des énergides plaquées contre l'intima et provenant des zônes périphériques non touchées par l'hypertrophie. Ces énergides se glissent entre l'intima et les adipocytes nouvellement formés, qui sont ainsi refoulés vers l'extérieur. A se stade, on constate alors la superposition. à l'épithélium, d'adipocytes déjà gros qui pourraient être aisément confondus avec des cellules migratrices.

Le nouvel épithélium ainsi recouvert peut s'hypertrophier à son tour; il en résulte la formation, fréquente, de deux ou trois couches superposées d'adipocytes qui restent généralement accolées à la trachée.

On trouve les adipocytes non seulement dans les parties dorsales de l'abdomen, mais encore dans le thorax. Autour du cœur et le long des muscles aliformes, cellules péricardiales et adipocytes sont fréquemment enchevètrés, mais les derniers ont une aire de répartition beaucoup plus étendue et poussent ventralement des boudins plus ou moins épais. Les trachées qui orientent ces boudins sont presque toujours visibles.

Toutefois, du côté ventral, les adipocytes dépassent rarement le niveau du tube digestif, sauf lorsqu'ils occupent la place des muscles du vol disparus. Ces muscles sont en effet remplacés, après leur dégénérescence, non par du tissu adipeux larvaire, mais par des adipocytes. Il est très probable que ces derniers se développent, dans ce cas, aux dépens des trachées laissées en place par les muscles dégénérés.

A un certain moment, les adipocytes plurinucléés sont ramenés à l'état de cellules à un seul noyau, par l'apparition de cloisons qui sont le plus souvent transversales. Parfois, elles rayonnent à partir d'un point plus ou moins rapproché du centre de l'adipocyte. Immédiatement, le cytoplasme devient basophile. Les inclusions disparaisent alors très généralement; leur persistance pendant quelque temps encore est l'exception. Le noyau reprend sa tension normale en augmentant de volume, il devient sphérique ou ovoïde. La chromatine reparaît sous forme de grains irrégulièrement répartis. Le nucléole est à nouveau visible, le suc nucléaire perd sa basophilie.

Les adipocytes se sont ainsi transformés en cellules adipeuses de colonnettes, qui subissent alors des mitoses très nettes, grâce auxquelles les colonnettes vont s'accroître.

Du mode de formation des adipocytes, il résulte qu'un certain nombre de masses adipeuses, situées surtout dans la moitié dorsale du corps, ainsi que les masses qui, dans le thorax, ont pris la place des muscles du vol dégénérés, ont une origine trachéenne et, par suite, ectodermique.

Les modifications de tension des noyaux et les changements de réaction du cytoplasme sont les mêmes quel que soit le mode de formation des colonnettes adipeuses. Seules les divisions cellulaires qui suivent ces phénomènes et qui provoquent l'accroissement des colonnettes, diffèrent; on trouve des amitoses dans les colonnettes formées par cloisonnement du tissu larvaire, des mitoses dans le tissu provenant des adipocytes.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Sur la capacité d'un ovaire induit d'Oiseau à conditionner des caractères sexuels secondaires. Note (¹) de M<sup>me</sup> Véra Dantchakoff, présentée par M. Maurice Caullery.

L'ovaire induit par la folliculine et réalisé aux dépens d'une ébauche testiculaire devient histologiquement semblable à un ovaire normal (dont provient la folliculine). Les structures différenciées dans l'ovaire induit acquièrent-elles les mêmes facultés fonctionnelles qu'un ovaire normal?

L'ovaire normal élabore de la folliculine qui féminise l'organisme, en conditionnant un complexe de caractères sexuels nommés « secondaires ». L'ovaire induit devient-il capable d'élaborer de la folliculine, pour pouvoir, lui aussi, conditionner des caractères sexuels secondaires? Une étude de la cinétique sexuelle développée par un poussin a fourni une réponse à cette question.

Au stade de 4 jours d'incubation, l'embryon recevait dans son sac allantoïdien une dose de ocm',05 de progynon, contenant 2500 unités souris (12500 unités internationales) de folliculine. Éclos le 3 avril, il subit le 6 une inspection directe de sa gonade gauche, à l'aide d'une incision exploratrice. Un diagnostic, provisoire à ce moment, fut fait de « femelle par transformation », en raison de la présence, sur le côté gauche, d'une gonade très différente d'un testicule normal, et plutôt semblable à un ovaire atypique. La croissance du poussin fut normale. La crête ne se développant pas, le poussin à 3 mois avait l'air d'une poulette.

Le diagnostic provisoire sut confirmé le 10 juillet, par inspection de la gonade droite. A la place d'un rudiment gonadique droit, caractéristique d'une semelle génétique normale, on entrevit chez le poussin un organe, voûté, ramassé, présentant une légère teinte jaunâtre, très semblable à un testicule d'un jeune oiseau de 2 à 3 semaines. L'oiseau était, par conséquent, un mâle génétique. Mais la crête faisait complètement désaut chez lui. L'inhibition de la crête pouvait être conditionnée: a par l'absence de facteurs incitant la croissance de la crête, ou b par la présence de facteurs seminisants, qui, chez une poulette normale, tiennent pendant longtemps la croissance de la crête en suspens. Or l'oiseau possédait une gonade droite, à caractère mâle, correspondant à son déterminisme génétique, dont la crois-

<sup>(1)</sup> Séance du 2 mars 1936.

sance était aussi inhibée. Ceci ne pouvait provenir que d'un fonctionnement actif de la gonade gauche, qui exerçait ses influences féminisantes sur la gonade droite et sur la crète simultanément. De plus, la taille du poussin était inférieure à celle de ses frères et correspondait à celle de ses sœurs. Aussi le poussin ne manifestait-il aucun instinct sexuel mâle, à la différence de ses frères à cette époque. L'ovaire gauche induit, se montrait, par conséquent, actif, en raison des structures histologiques acquises.

De nouvelles preuves de l'existence, chez le poussin, d'influences féminisantes furent obtenues au moment de la mue. A cinq mois (en septembre), l'oiseau changea rapidement de plumage. Son nouveau plumage consistait en des plumes arrondies, parmi lesquelles se voyaient, par places, des touffes de lancettes. L'oiseau avait une queue de poule. Il apparaissait à ce moment, que les influences féminisantes, encore présentes dans l'oiseau, n'étaient plus suffisantes, pour conditionner chez lui un plumage uniforme femelle. Or, la crête de l'oiseau n'était ni mâle, ni femelle. Petite, ratatinée, elle donnait à l'oiseau l'air d'un castrat. La mue achevée, les plumes rondes formaient toujours la majeure partie du plumage.

Les touffes de lancettes, représentaient-elles un indice de la perte du pouvoir féminisant par l'ovaire induit de l'oiseau, perte survenue durant la mue? La mue achevée, j'enlevai les plumes rondes, à la fin du mois d'octobre. La conséquence fut, que des plumes en lancette poussèrent à leur place. Ceci m'apprit, que la phase femelle, dans la cinétique sexuelle de l'oiseau, était terminée; que l'ovaire induit perdait sa capacité à diriger la morphogenèse et le comportement de l'oiseau, en faisant place à un nouveau pouvoir qu'accusait la gonade mâle édifiée en conformité avec le déterminisme génétique de l'oiseau. L'inhibition de la crête à ce moment ne témoignait que de la difficulté à réaliser un revirement de l'organe, exposé à des influences hétérologues durant toute la période de son édification.

Uneseu le injection de folliculine, avait été administrée à l'oiseau, à 4 jours d'incubation. Les influences féminisantes qu'il avait extériorisées durant 5 mois de son existence (inhibition de la crète, plumes arrondies, taille, comportement de l'oiseau, persistance et dissérenciation progressive des oviductes constatés plus tard à l'autopsie de l'oiseau), ne pouvaient provenir que des activités déployées par l'ovaire gauche induit. Féminisé, l'ovaire induit féminisait à son tour (durant son développement progressif, son fonctionnement et même sa désagrégation).

Seule une capacité de produire de la folliculine, acquise et effectuée par

des structures histologiques induites, a pu faire dérouler, dans ce mâle génétique, tout le syndrome de caractères femelles. Chacune des cellules de l'ovaire induit, possédant, en fait de chromosomes sexuels, XX et point d'Y, la production de la folliculine ne devrait, par conséquent, pas être associée à la présence de chromosomes Y, mais paraîtrait être fonction du métabolisme particulier qu'acquièrent les structures histologiques différenciées.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur les vitesses d'hydrolyse comparées de quelques glucosides sous l'influence des rayons ultraviolets, des acides et des diastases.

Note de M. Georges Tanret, présentée par M. Alexandre Desgrez.

Nous avons étudié récemment, avec M. A. Guillaume ('), l'action des rayons ultraviolets sur les glucosides et montré que, sous leur influence, ceux-ci subissent une hydrolyse similaire à celle qui est provoquée par les acides dilués ou les diastases.

Il était intéressant de comparer leurs vitesses de dédoublement dans ces trois cas, pour voir dans quel ordre ils se rangent selon qu'on fait agir sur eux tel ou tel agent d'hydratation. Nos mesures nouvelles (²) ont porté sur les glucosides  $\beta$ , tributaires de l'émulsine, dont neuf avaient été étudiés au cours du précédent travail. Les réductions ont été mesurées par la méthode de Bertrand : pour l'arbutine, on s'est servi des chiffres de Bourquelot et de M<sup>116</sup> Fichtenholz. Une correction a dû être faite pour ceux qui présentent un pouvoir réducteur appréciable : hélicine (PR = 7,6 pour 100), picéine (PR = 5,5), gentiopicrine (PR = 3,6), correction proportionnelle au corps non encore décomposé à la fin de chaque expérience (les aglucones correspondantes ne sont pas réductrices).

I. Rappelons que, sous l'influence des ultraviolets, l'hélicine est le glucoside qui se dédouble le plus facilement. Soit 100 sa vitesse d'hydrolyse mesurée au bout de 12 heures. Viennent, par ordre de vitesse décroissante :

Hélicine	100	Amygdaline	35,4	Arbutine	13,4
Gentiopicrine	59	Salicine	31,1	Méthylarbutine	8,1
Coniférine	55.4	Picéine	23.3	Méthylglucoside B.	2.5

II. Ces neuf glucosides, en solution à 2 pour 100 dans SO4H2 à 5

<sup>(1)</sup> A. GUILLAUME et G. TANRET, Comptes rendus, 201, 1935, p. 1057.

<sup>(2)</sup> Un Mémoire détaillé paraîtra dans un autre Recueil.

ou 10 pour 1000, ont été chauffés à 100° pendant 1 et 3 heures : la méthylarbutine est le plus sensible à l'action des acides, l'amygdaline est le plus résistant.

		eure	3 heures (SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> )				eure O4 H2)	3 heures (SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> )	
	5%00.	10%00.	50/00.	10%.		5 % 00.	10%/00.	5 % 000.	10 %
Méthylarbutine	50,9	85,8	98,5	100	Salicine		32,4	42	73,7
Coniférine	60,9	78,8	84,9	92,4	Gentiopierine	16,1	22,1	32,2	46,9
Arbutine	36,5	62	68	87	Méthylglucoside β.	9,3	17,1	21,1	40,6
Picéine	22,3	40,7	48,3	80,5	Amygdaline	6,2	-11,7	15,8	31
Hélicine	21,8	35,2	48,6	74			2333	1338	11700

- III. Sur ces mêmes glucosides on a fait agir une émulsine provenant de trois sources différentes : émulsine des amandes, macération d'Aspergillus niger, suc digestif d'Escargot. On a ainsi répété quelques-unes des expériences, aujourd'hui classiques, de M. Hérissey (émulsine d'Aspergillus, 1899) et de M. Giaja (émulsine de l'Escargot, 1909). Solutions de glucosides à 1 pour 100.  $T=20^{\circ}$ .
- 1. Émulsine d'amandes douces, à 0,05 pour 100. L'hélicine, l'amygdaline, la gentiopicrine ont les vitesses de dédoublement les plus grandes : le méthylglucoside  $\beta$  a la plus faible.

	45 min.	1 h. 30.	3 heures.	6 heures.	12 heures.	24 heures.
Hélicine	83,7	93,3	99,1	99,6	100	100
Amygdaline	67,9	81,7	93,5	97,2	89,5	98
Gentiopicrine	100	-	69,1	88	93,1	100
Salicine	34,2	49,8	78,7	88,2	90,6	98,6
Picéine	1-1-11	TO STATE OF	83	85,1	92,1	100
Coniférine	-	100	Eng Line	57,2	61,8	77
Méthylarbutine	W E.			AND THE	29,2	33,8
Arbutine	10-1	10-11	- 1 - C	T	7,5	II
Méthylglucoside β	4 72 10	A . T. T.			5,6	9,2

2. Émulsine d'Aspergillus niger. Hydrolyse de 24 heures. La picéine vient en tête, suivie par l'hélicine et l'amygdaline :

	$T=20^{\circ}$ .	T = 30°.		$T = 20^{\circ}$ .	$T = 30^{\circ}$ .
Picéine	58,9	100.	Arbutine	12	31
Hélicine	35,6	77,6	Coniférine	14,4	26,4
Amygdaline	23,3	. 58,3	Salicine	10,3	19,5
Méthylarbutine	21,6	40,6	Méthylglucoside β.	6,7	11,8
Gentiopicrine	14.8	44.5			

3. Suc digestif d'Escargot, dilué à 1 pour 100. L'ordre de classement se rapproche de celui de l'émulsine d'amandes:

	45 minutes.	1 h 30 m.	3 heures.	6 heures.	12 heures.	24 heures.
Hélicine	50,8	61,2	83,9	100	100	100
Gentiopicrine	33,3	43,3	76,2	100	100	100
Amygdaline	26,1	33,4	59,6	73,8	88	88,2
Picéine	21,1	28,8	51,6	82,2	100	100
Salicine		11,9	20,8	40	73,3	96
Méthylarbutine		经过一定		1295	65,8	100
Coniférine		1:04	+ 103	44	68,3	88,2
Arbutine		-		The Park	39	64
Méthylglucoside β.			1000		11,3	19,7

En résumé, l'ordre des vitesses d'hydrolyse des glucosides expérimentés est loin d'être constant et varie selon chaque agent d'hydrolyse. Celle qui est réalisée par les acides dilués est (abstraction faite des températures de réaction) tout à fait différente de celle qui est effectuée par les ultraviolets et par l'émulsine, ces deux agents ayant, dans l'ensemble, une certaine communauté d'allures.

Nos chiffres d'expériences montrent aussi, une fois de plus, les écarts qui peuvent être constatés dans les hydrolyses provoquées par les diverses variétés d'émulsine, chaque émulsine paraissant être la somme de différents ferments hydratants (glucosidases), somme où les proportions de chacun d'eux varient selon chaque source envisagée. Les glucosides déjà doués de pouvoir réducteur sont, avec l'amygdaline, les plus facilement hydrolysables, le méthylglucoside β étant toujours le plus résistant.

A 15h 50m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

## OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1936.

Le rôle de Brongniart, de Renault et de Van Tieghem dans la chaire d'organographie du Muséum, par J. Costantin. Extrait des Archives du Muséum national d'histoire naturelle. Paris, Masson et Cie, 1935; 1 fasc. 32cm, 5.

L'Afrique noire Occidentale. Esquisse des cadres géographiques, par E.-F. GAUTIER. Paris, Librairie Larose, 1935; 1 vol. 25cm.

The eruption of M<sup>t</sup> Pelee 1929-1932, par Frank A. Perret. Washington, Carnegie Institution, 1935; 1 vol. 29cm, 5.

Géologie de la Sibérie, par V.-A. Obroutchev (écrit en russe). Tome I. Moscou, 1935; 1 vol. 26cm.

Nouvelles tables de précession, par V.-V. MICHKOVITCH. Beograd, Imprimerie de l'État du royaume de Yougoslavie, 1935; 1 fasc, 25cm, 5.

Guide d'emploi des appareils de mesures en T. S. F. Application à l'entretien et au dépannage des postes récepteurs. Méthodes et conseils pratiques à l'usage de l'amateur, par Henry Lanoy. Paris, Société des Publications Scientifiques, s. d.; 1 fasc. 27<sup>cm</sup>, 5.

Guide de dépannage et entretien des postes récepteurs de T. S. F., par Henry Lanoy. Paris, Librairie Centrale des Sciences, 1927-1934; 1 fasc. 21cm.

Guide d'entretien des accumulateurs d'automobile et de T. S. F., par HENRY LANOY. Paris, Librairie Centrale des Sciences, 1928-1933; 1 fasc. 21cm.

(A suivre.)

## ERRATA.

# (Séance du 24 février 1936.)

Note de M. A. Rousset, Mesures de polarisation dans le spectre de diffusion moléculaire du tétrachlorure de carbone liquide:

Page 654, ligne 18, au lieu de en montage, lire au montage; ligne 28, au lieu de  $100 \rho_0 = 1.0 \pm 0.02$ , lire  $100 \rho_0 = 1.0 \pm 0.2$ .